UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année scolaire 1952-1953 Série Etat n° 42

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DE PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR L'OBTENTION DU

GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

(DIPLOME D'ÉTAT)

PAR

PIERRE DELAVEAU

Pharmacien, Lauréat de la Faculté de Paris
Licencié es-Sciences
Ex-interne des Hôpitaux de Paris

Première Thèse : Contribution à l'étude biochimique de quelques graines de Crucifères (Brassica divers) et de leur germination.

Deuxième Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 23 Février 1953 devant la Commission d'Examen :

M. M. MASCRÉ Président
M. M.M. JANOT Professeur
M. R. PARIS Professeur

PERSONNEL DE LA FACULTE DE PHARMACIE DE PARIS

Administration :

M. René FABRE, Doyen
M. DELABY, Assesseur
M. G. CUVIER, Secrétaire Général
MM. L. JEANDEL, Secrétaire
A. QUILLIOT, Rédacteur
M. E. BUVAT, Commis
Mlle M. DENNY, Commis
Mme M.L. ESPINASSE, Rédactrice.

Professeurs :

MM. FABRE	Toxicologie
DELABY	Pharmacie chimique
PICON	Chimie Minérale
MASCRE	Botanique
FLEURY	Chimie biologique
JANOT	Pharmacie galénique
CHARONNAT	Chimie organique
VALETTE	Zoologie appliquée
BEDEL	Législation, Déontologie et Histoire de la Pharmacie
PARIS	Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale
GUILLOT	Physique
GAUTIER	Chimie analytique
LAMBIN (Mlle)	Microbiologie
RAOUL	Professeurs sans chaire
DOMANGE	Professeurs sans chaire
CRETE	Professeurs sans chaire
COURTOIS	Professeurs sans chaire

Doyen honoraire : M. RADAIS

Professeurs honoraires :
MM. DELEPINE et LEBEAU, Membres de l'Institut, BOUGAULT, HERISSEY, LAUNOY.

Maîtres de conférences :

MM. MORETTE	Sciences physiques & chimiques
CAVIER	Sciences naturelles
TRUHAUT	Sciences physiques & chimiques
MOREAU	Sciences physiques & chimiques
GUY	Sciences physiques & chimiques
GERMAN	Sciences naturelles

Chefs des Travaux Pratiques :

MM. CORRIEZ	Physique
HARISPE	travaux pratiques 1ère année Chimie générale & pharmaceutique
DEYSSON	Botanique
GIRARD	Chimie biologique
MANGEOT	T.P. 4me année.
PIETTE	Biologie animale
RENAULT	Chimie analytique
N...	Microbiologie.

Institut de pharmacotechnie et de pharmacodynamie

MM. GOUTAREL	Pharmacotechnie galénique
QUEVAUVILLER	Pharmacodynamie
WAROLIN	Pharmacotechnie chimique

Bibliothécaire en chef : M. GARNIER

Bibliothécaires : Mlle LAVAUD, Mme KREHMER

A Monsieur E. A N D R E
Membre de l'Académie d'Agriculture et de l'Académie de Pharmacie
Pharmacien honoraire des hôpitaux de Paris
Directeur de Laboratoire de l'I.N.R.A.
Officier de la Légion d'Honneur

à qui nous devons le sujet de ce travail et qui nous a directement guidé dans la réalisation de nos recherches.

hommage de respectueuse gratitude

A Monsieur M. M A S C R É
Professeur à la Faculté de Pharmacie
Chevalier de la Légion d'Honneur

qui nous a conseillé dans la direction de quelques unes de nos recherches et qui nous a fait l'honneur d'accepter la Présidence de notre thèse

l'assurance de notre respectueuse reconnaissance

A Messieurs M.M. J A N O T et R. P A R I S
Professeurs à la Faculté de Pharmacie

qui ont bien voulu faire partie du jury de notre thèse

l'expression de nos sentiments de respectueuse gratitude.

R. UNIV.
BIBLIOTHEK
LEIDEN

INTRODUCTION

Ce travail a été entrepris sous la direction de M. E. ANDRE dans le but de poursuivre quelques recherches sur la composition et l'analyse immédiate des essences à sénevol obtenues à partir des graines de Crucifères à huile. Leur étude à fait l'objet d'assez nombreux travaux tant en France qu'à l'étranger. Ces essences possèdent une violente action rubéfiante qui contribue pour une large part à rendre les sous-produits de l'extraction de l'huile (tourteaux) dangereux à consommer pour les animaux d'élevage.

En 1941, M. E. ANDRE et Mme KOGANE-CHARLES entreprirent d'approfondir l'étude de ces essences et ont consigné dans diverses publications (1942, 1942x, 1943, 1944, 1944x, 1946, 1946x, 1946xx, 1946xxx, 1947, 1948, 1948x) les résultats qu'ils ont obtenus.

L'essence fournie par la graine de moutarde noire qui a suscité un nombre considérable de travaux est constituée par un seul produit, l'allylsénevol, représentant 96% de l'essence. Au contraire il est apparu à M. E. ANDRE et à Mme KOGANE-CHARLES que la composition des essences de graine de colza et de navette était beaucoup plus complexe et qu'on n'en pourrait effectuer l'analyse immédiate qu'après en avoir préparé, par des moyens appropriés et assez puissants, des quantités suffisantes.

Nous voulons dès maintenant adresser nos plus vifs remerciements à M. BRACONNIER, Directeur de l'Institut National de la Recherche Agronomique et à M. BUSTARRET, Inspecteur général, qui se sont intéressés à ces recherches et ont obtenu les crédits nécessaires pour installer au Laboratoire des Oléagineux Métropolitains, 1° une petite huilerie du type artisanal agricole, 2° un appareil distillatoire et un générateur de vapeur. De la sorte il nous a été possible de préparer nous-même des tourteaux de pression à partir de graines de colza, de navette et de moutarde d'origine bien identifiée et de comparer les essences fournies par les principales variétés culturales de ces plantes.

Les renseignements obtenus dans cette étude sont divers : ils contribuent à approfondir la connaissance des essences de tourteaux de colza et de navette d'origine industrielle, utilisés dans l'alimentation du bétail; peut-être permettront-ils de mieux saisir les causes et le mécanisme des intoxications qui surviennent parfois au cours de cette utilisation. Mais aussi des indications plus précises sont fournies sur la nature et la composition des essences de graines de colza et de navette de diverses variétés culturales.

En plus de l'intérêt pratique que présentent ces recherches, il est possible qu'elles soient une des premières investigations reliant biochimie et génétique dans le domaine des amphidiploïdes.

Enfin nous n'avons pas voulu clore ce travail sans aborder l'étude du métabolisme des essences sulfurées chez les espèces de Brassica.

x

x x

Nous sommes entré en novembre 1948 comme Chargé de Recherches au Laboratoire des Oléagineux Métropolitains dirigé par M. E. ANDRE. Qu'il nous soit permis de lui présenter ici l'expression de nos sentiments de respectueuses gratitude. M. E. ANDRE, dont le nom fait autorité en matière de Chimie des Corps Gras, estime que les sous-produits que sont les tourteaux méritent d'être étudiés d'une manière plus approfondie et plus complète qu'ils ne l'ont été jusqu'ici. Nous lui devons beaucoup dans l'exécution de ce modeste travail inspiré de ses recherches antérieures. C'est lui qui nous a initié aux méthodes de l'analyse immédiate et nous avons longuement profité des connaissances spéciales qu'il a acquises au cours d'une carrière dont le début remonte à plus de cinquante ans.

Nous ne saurions trop remercier M. le Professeur MASCRE de l'accueil si bienveillant qu'il nous a réservé. Ses conseils si autorisés nous ont été particulièrement précieux au cours de l'étude physiologique que nous avons entreprise. Qu'il soit assuré de notre respectueuse reconnaissance.

A M. le Professeur JANOT et à M. le Professeur PARIS qui se sont intéressés à nos recherches nous exprimons nos respectueux remerciements

Nous voudrions également remercier tous ceux qui nous ont facilité la réalisation matérielle de diverses expériences et particulièrement M. MAYER, Directeur de la Station d'Amélioration des plantes cultivées et M. JONARD, Directeur du Laboratoire, qui nous ont permis d'ébaucher à Versailles une étude physiologique sur les moutardes.

Nous prions M. le Professeur GUILLAUMIN, qui nous a fait bénéficier de ses précieux conseils en Botanique Systématique de trouver ici l'assurance de notre vive gratitude.

M. HAMEL, qui nous a si aimablement facilité nos recherches bibliographiques dans ce même domaine voudra bien accepter nos remerciements chaleureux.

Enfin le travail que M. CHOPINET a effectué sur la classification des espèces de Brassica et les explications que cet auteur a bien voulu nous fournir, nous ont été une aide de très grande valeur. Nous lui demandons d'accepter l'expression de notre sincère gratitude.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552428_0007

DEFINITION ET POSITION SYSTEMATIQUE DES ESPECES ETUDIEES

Avant d'exposer les recherches que nous avons entreprises sur les essences de colza, de navette et de moutarde, il est nécessaire de préciser la nature botanique de ces plantes, car les termes que l'on emploie habituellement pour désigner les Crucifères oléagineuses ont une valeur plus pratique que scientifique. D'ailleurs nous avons observé au cours de nos recherches bibliographiques que de nombreuses confusions sont faites encore actuellement entre ces plantes et un travail de mise au point général nous avait semblé nécessaire.

Si les termes de colza et de navette ont pour les agronomes et les cultivateurs une signification bien précise, les botanistes, par contre, plus exigeants sur les caractères morphologiques qui permettent de distinguer sans ambiguité les espèces les unes des autres, se montrent assez embarrassés : les critères que l'on peut proposer pour une telle classification sont à la fois peu nombreux et peu précis. Cette incertitude qui se manifeste chaque fois qu'il s'agit de plantes cultivées atteint ici un degré élevé.

La détermination des espèces et variétés du genre Brassica ne nous apparaissait pas chose aisée. Nous avions consulté divers ouvrages de botanique systématique, tels que "Das Pflanzenreich" et "Die Pflanzenfamilien" d'ENGLER, la "Grande Flore Illustrée" de BONNIER, "Die Illustrierte Flora von Mitteleuropa" de HEGI, etc. , des flores (COSTES, FOURNIER), des ouvrages de vulgarisation anciens ou modernes (BOIS, NICHOLSON et MOTTET, VILMORIN, GUILLAUMIN, etc.) et nous avons été surpris des contradictions qui opposent ces auteurs sur le sujet. La dénomination la plus couramment employée pour le colza est "Brassica Napus oleifera" et pour la navette "Brassica Rapa" oleifera.

Grâce aux conseils de M. GUILLAUMIN, nous avons pu trouver une étude du genre Brassica par M. CHOPINET qui a bien voulu, en outre, nous fournir des indications complémentaires au cours d'un entretien. Nous ferons donc de larges emprunts à l'article que cet auteur a

publié dans la "REVUE HORTICOLE" (déc. 1947, 30, 435-40).

"La culture très ancienne et très répandue des diverses espèces "de Brassica a donné naissance à une multitude de formes qui, dans "certains cas, sont d'aspects morphologiques voisins mais appartien-"nent à des espèces différentes (par exemple Rave et Rutabaga) tandis "que dans d'autres cas sont d'aspects très dissemblables mais appar-"tiennent à la même espèce ancestrale (Chou potager et Chou-rave, "Colza et Rutabaga, etc.).

"Grâce aux progrès des sciences biologiques et en particulier "de la botanique évolutive, de la génétique et de la caryologie, il "est actuellement possible de classer les différents choux cultivés "et de les rassembler selon les types anciens dont ils dérivent.

"L'étude du nombre chromosomique de chacune des différentes races "cultivées et l'essai d'hybridation entre elles a permis d'unir au "sein d'une même espèce collective les races ayant même nombre chro-"mosomique, s'hybridant entre elles en donnant des hybrides fertiles, "et de séparer celles ayant des nombres chromosomiques différents, ne "s'hybridant pas ou exceptionnellement et dans ce dernier cas donnant "des hybrides stériles."

Combinant l'observation des caractères morphologiques (dimensions et forme des fleurs et des siliques, aspect de l'inflorescence et des feuilles) et l'observation des caractères caryologiques, M. CHOPINET a pu établir une clé de détermination du genre Brassica que nous ne pouvons reproduire ici.

Le colza

D'après M. GUILLAUMIN, le colza, comme la navette, serait originaire de la région méditerranéenne orientale. On ne connaît pas le colza à l'état spontané, mais uniquement comme plante cultivée, d'origine imprécise. Elle est probablement issue d'un croisement naturel entre deux espèces de Brassica, une longue série de travaux de sélection plus ou moins empiriques ayant vraisemblablement amélioré les plantes primitives.

Le colza appartient au groupe Brassica Napus (L.) Metzger dans lequel on trouve également le chou-navet et le rutabaga.

L'espèce collective B. Napus est caractérisée dans la sous-famille des Brassicées par des feuilles caulinaires supérieures

embrassant la tige par deux oreillettes, feuilles de couleur vert bleuâtre, glauques, et plus ou moins hispides au moins quand elles sont jeunes. La principale différence qui les sépare des choux B. oleracea tient dans les caractères de l'inflorescence qui est allongée chez ceux-ci, courte chez le B. Napus. Les fleurs épanouies sont alors peu ou pas dépassées par les boutons floraux. De taille moyenne (7 à 14 mm de diamètre), ces fleurs présentent des sépales plus ou moins étalés; au contraire le B. oleracea a des fleurs à sépales dressés de taille un peu plus grande (15 à 25 mm de diamètre). Enfin tandis que les siliques du B.oleracea sont presque cylindriques, celles du B. Napus sont fortement comprimées.

"Le B. Napus a donné deux variétés bien distinctes quant à leur "exploitation, Ce sont :

" I° racines grêles, variété Brassica Napus arvensis(Lamk.) Thellung: Colza

" a) plantes annuelles : forme annua (Schubl. et M.) colza de printemps ou colza de mars

" b) plantes bisannuelles : forme biennis(Schubl. et M.) colza d'automne, ou d'hiver

" II° racines charnues, variété Brassica Napus Napobrassica (L.)Peterm.

" a) chair blanche : Chou-navet.

" b) chair jaune : Rutabaga (sous-variété Rutabaga Thellung.)

" Ces deux variétés, arvensis et Napobrassica, se croisent natu- "rellement entre elles en donnant des hybrides entièrement fertiles."

La navette.

La navette est une des variétés de l'espèce Brassica Rapa (L.)Metzger qui, morphologiquement voisine du B. Napus, s'en distingue par les caractères des feuilles (1): celles-ci sont de couleur plus nettement verte, au moins dans le jeune âge ; les feuilles de la base sont en outre généralement segmentées, avec un pétiole peu ou pas charnu.

Le B. Rapa se subdivise comme le B. Napus en variétés à racines grêles - les navettes - et variétés à racines charnues. Nous citerons

(1) Lire à ce sujet la circulaire n° 857 (sept. 1950) de l'U.S. Department of Agriculture "Identification of Brassicas by seedling growth or later vegetation stages".

encore textuellement M. CHOPINET :

" 1° Racines grêles: variété Brassica Rapa sylvestris (Lamk) Purch et Lby : Navette

" a) Plantes annuelles, forme annua(Metzger) Koch:navette d'été

" b) Plantes bisannuelles: forme biennis (Metzger) Alefeld : navette d'hiver

" A cette variété se rattache une forme indigène, basse, à in-"florescence pauciflore : B.Rapa campestris L.

" II° Racines charnues : variété B. Rapa Rapa (L.) Thellung : navet, rave.

" Le B. Rapa comporte de nombreuses variations de forme et de couleur."

Comme on l'a vu par ce bref exposé des variétés du B. Napus et du B. Rapa une classification uniquement basée sur l'observation des caractères morphologiques serait délicate et de valeur assez douteuse. Mais heureusement la génétique et la caryologie viennent au secours du systématicien et lui permettent de lever tous les doutes.

On observe, en effet, que le B. Rapa est caractérisé de façon précise par le nombre de ses chromosomes (2n = 20). Les plantes qui se rapportent à l'espèce collective B. Rapa se croisent naturellement entre elles et avec les autres espèces de Brassica à 2n = 20 (B.chinensis, B.pekinensis) en donnant des hybrides généralement fertiles (KAJANUS (1913), SINSKAIA (1927) MORINAGA (1929). Toutes ces plantes diploïdes sont des espèces simples : navette, navet, choux de chine, comme le sont aussi la moutarde noire B. nigra et le chou potager B. oleracea. A l'opposé, le Brassica Napus ne comprend que des plantes polyploïdes d'apparition plus récente ; elles sont inconnues à l'état spontané. De même la moutarde junciforme, B.juncea,sur laquelle nous allons revenir est un polyploïde à 2n = 36.

On estime actuellement que le B. Napus qui présente un nombre chromosomique de 2n = 38 est issu d'un croisement naturel entre deux Brassica l'un à n = 9 et l'autre à n = 10 après duplicature chromosomique. Cette manière de voir a reçu une confirmation par la synthèse plusieurs fois réalisée d'un Brassica Napus artificiel : l'hybride obtenu ressemble beaucoup au colza et est comme lui un amphidiploïde à 2n = 38.

Malheureusement, pour le botaniste, la question de la systématique des Brassica se complique parce que de nombreux hybrides peuvent

se former par croisement du B.Napus avec le B.juncea (2n = 36), ou avec des espèces du groupe campestris (n = 10) telles que le B.Rapa, le B.chinensis, le B.pekinensis ; ces hybrides sont généralement fertiles. Le B.Napus se croise aussi avec le B.oleracea (2n = 18).

"En résumé le B.Napus, supposé hybride entre les deux séries de "Brassica à n = 9 et n = 10, se recroise assez facilement avec les formes de ses deux parents présumés."

Les moutardes

Le terme de moutarde désigne un ensemble de plantes appartenant aux genres Brassica et Sinapis, encore que la plupart des botanistes modernes rattachent ce dernier genre au premier.

Le Sinapis alba L. (Brassica alba Rabenh) = moutarde blanche, est caractérisé par des feuilles toutes pétiolées, jamais embrassantes et des siliques à bec allongé (2n = 24).

Le Brassica nigra Koch (Sinapis nigra L.) = moutarde noire qui fut cultivé en grand dans certaines régions pour la fabrication des moutardes condimentaires et en raison de son usage pharmaceutique, ne comprend pas de races bien distinctes. C'est une espèce homogène à 2n = 16. Il existe quelques variétés dont la plus répandue en France est la moutarde noire d'Alsace.

Cette espèce, comme la moutarde blanche, ne s'hybride pas naturellement avec les autres Brassica.

Brassica juncea (L.) Czernicv et Cosson (= Sinapis juncea L., S. integrifolia Willd., - Brassica integrifolia Rupr. - B. besseriana Andz.) = moutarde de Chine - moutarde de l'Inde - moutarde d'Abyssinie moutarde brune - moutarde de Sarepta - moutardelle de Russie - moutarde noire de Roumanie, - moutarde noire du Montana .... (E. ANDRE (1949 & 1949[X]). Cette moutarde serait, comme le colza, originaire de la région méditerranéenne orientale, d'Abyssinie ou d'Asie.

Note. Il ne nous paraît pas sans intérêt de rappeler ici quelques points d'étymologie.

"Brassica" viendrait de "brosic" ou "brasic", terme celte signifiant chou.

Les caractères botaniques qui permettent de reconnaître le B. nigra et le B. juncea parmi les autres espèces de Brassica sont nets : les siliques, généralement glabres ont un bec cônique plus court que les valves. D'autre part il est très facile de distinguer ces deux moutardes l'une de l'autre. Grâce à la complaisance de MM. Mayer et Jonard, nous avons eu l'occasion de voir croître côte à côte des variétés de moutarde noire (d'Alsace, de Danemark, d'Angleterre) et de moutarde junciforme appelées respectivement : moutarde de Bulgarie, moutarde noire du Loiret, moutarde de Patay, moutarde du Montana blanche, moutarde du Montana noire, moutarde noire Vilmorin. S'il nous a été pratiquement impossible d'observer de différences nettes entre ces diverses variétés du B. juncea, nous avons pu, au contraire constater combien la diagnose entre le B. nigra et le B. juncea est facile.

Nous avons pu noter les caractères différentiels suivants :

Brassica nigra,

Port pyramidal

Tige principale garnie à sa base de poils piquants.

Tiges secondaires faisant avec la tige principale un angle supérieur à 45°

Feuilles laciniées jusqu'à une hauteur de la tige assez avancée, assez minces, de couleur vert jaune.

Sommités fleuries écartées les unes de autres

Siliques nombreuses, serrées et couchées sur le pédoncule; les siliques courtes (2,5 cm de long.) sont épaisses, à bec court ; l'épiderme des siliques vertes est mat.

Les pédicelles sont brefs (3 à 4 mm)

On trouve dans les siliques de 2 à 12 ovules sur 2 rangs nets.

Note. (suite) "chou" est issu du latin "caulis" venant du grec "kaulos" (tige, chou); il en est dérivé "cauly-flower" "Kohl" d'où "Kohl saad" (hollandais) francisé en colza.

De la racine grecque "sinapi" ("sinapu", "sinèpi", "napu", etc.) sont venus "sinapis, sénevé, sanve, Senf d'où sénevol, sinapine, (thio)sinamine, etc... Si "napu" désignait la moutarde, "napus" en latin qualifiait le navet.

On prendra garde précisément que les botanistes modernes

Brassica juncea

Port de jonc

Tige principale portant quelques poils, non piquants, quelquefois tachetée de rouge à la base.

Tiges secondaires faisant avec la tige principale un angle inférieur à 30°.

Feuilles laciniées à la base de la tige, laissant peu à peu la place à des feuilles lancéolées ; assez épaisses de couleur vert bleu.

Sommités fleuries rapprochées les unes des autres (port de jonc)

Siliques échelonnées sur une grande longueur, écartées du pédoncule (faisant avec lui un angle de 45°-60°); assez longues (3-6 cm), minces, à bec long; l'épiderme des siliques vertes est brillant, vernissé.

Les pédicelles sont long (10mm et plus).

On trouve dans les siliques sur 1 à 2 rangs environ 12 à 14 ovules.

En outre, le cycle de végétation du B. nigra est plus court que celui du B. juncea.

x
x x

" B. juncea par son nombre chromosomique (2n = 36) est considérée "comme d'origine amphidiploïde (ou allopolyploïde) par addition des "stocks chromosomiques d'un Brassica du groupe campestris à 2n = 20 "et d'un Brassica type nigra à 2n = 16. Confirmant cette hypothèse, "RAMANUJAM et SCRINIVASACHAI (1943) signalèrent avoir réalisé expéri-"mentalement l'hybride B. campestris (n = 10) x B. nigra (n = 8) hybride "F_1 stérile à 2n = 18 qui donna, après traitement des bourgeons à la "colchicine, des pousses amphidiploïdes à 2n = 36, lesquelles donnèrent

---

Note. rattachent le navet et la navette à l'espèce Brassica Rapa et non
ite) pas à l'espèce B. Napus à laquelle on fait appartenir le colza ou "chou à huile"...

"une descendance stable très voisine de notre B.juncea actuel. Cette "hypothèse avait déjà été émise dès 1940 par SIKKA qui croisant "B.juncea (n = 18) x B campestris (n = 10) obtint des hybrides chez "lesquels , lors des appariements chromosomiques, il se forma 10 "bivalents et 8 univalents. Les 10 bivalents provenant de couplages "des chromosomes campestris avec leurs homologues contenus dans "B.juncea et les 8 univalents, sans partenaires, prouvant qu'un "Brassica à n = 8 entrait dans la composition du B.juncea. MORINAGA "(1934) croisant B.juncea (n = 18) x B.nigra (n = 8) avait obtenu un "résultat analogue." (CHOPINET) FRANDSEN (1943) confirma ces travaux.

Le B.juncea est susceptible de fournir des hybrides avec les espèces du groupe campestris et celle du groupe Napus.

"De son côté, B.oleracea, espèce à laquelle correspondent les choux, comprend un très grand nombre de formes variables : choux fourragers, choux pommes, choux moelliers, etc.) issues des sous-espèces : robertiana, Pourreti, insularis, oleracea silvestris parmi lesquelles il faudrait rechercher le second géniteur du colza (l'autre étant B. Napa).

x
x x

Sans entrer dans le détail de la culture de ces plantes, nous voudrions cependant rappeler brièvement leurs conditions écologiques et les ressources qu'elles permettent d'obtenir.

Le colza (1) peut être cultivé en pépinière, puis repiqué ensuite ou directement semé en place. Dans le second cas, il est nécessaire de procéder à un "démariage", opération assez coûteuse, à moins que le semis ait été fait très clair. La navette est toujours

---

(1) cf. E. ANDRE (1934) BUSTARRET, JONARD et D'HUBERT (1948)

Note. (suite) Du grec "rhapus" dérivent "rapa" (et "rapicium"), d'où rave, même sens. Le mot "rhaphanus" semble avoir désigné le même légume, "raphanos" signifiant chou ; en latin "raphanus" désigne le radis. Cette racine a conduit au mot allemand "Raps" (colza) et probablement à "Rübe" (rave), "Rübsen" (navette).

semée directement.

On distingue colza et navette en variétés d'hiver ou d'automne et en variétés de printemps. Les premières sont appelées encore "bisannuelles" parce qu'elles occupent la terre pendant une campagne et demie - en fait leur évolution se fait en 10 à 12 mois. Les secondes sont dites variétés "annuelles"; leur cycle végétatif n'est alors que de 14 à 15 semaines.

Les variétés d'hiver sont semées dès après la moisson des céréales et la récolte se fait l'année suivante vers juin-juillet suivant la région. Elles passent l'hiver au stade rosette et subissent la "montaison" au cours du printemps. Les variétés annuelles semées dès la fin de l'hiver, montent aussitôt et sont moissonnées au début de l'été.

Comme on pouvait 'y attendre, la teneur en huile des graines des variétés de printemps est plus faible que celle des graines de variétés d'hiver et il faut plutôt retenir les premières pour des cultures de secours, utiles lorsque les cultures des variétés d'hiver ont été très atteintes par le fait des intempéries (gelées).

Tandis que le colza est cultivé principalement dans les départements du Nord et en Normandie, la navette se retrouve dans la Champagne, la Bourgogne, la Franche-Comté, etc... Approximativement on peut estimer que la navette est plus rustique, moins sensible aux gelées que le colza et qu'elle peut se contenter de terrains moins riches que celui-ci. Mais il convient de dire que les efforts des généticiens ont surtout porté durant ces dernières années sur le colza; et les excellentes variétés qui ont été améliorées ou créées ont quelque peu fait oublier les variétés de navette plus anciennes; ainsi les navettes annuelles sont délaissées.

Enfin signalons que colzas et navettes peuvent être cultivés non seulement en vue de la récolte des graines, mais aussi pour fournir un fourrage apprécié des animaux de ferme. Nous reviendrons

---

Note. (suite) Le mot "rape" est employé par les Anglo-Saxons pour désigner semble-t-il, aussi bien la navette que le colza, d'où des confusions très fréquentes dans la littérature scientifique.

Pour les termes synonymes dans les langues étrangères, on peut consulter le "Lexique des Huiles Végétales" de MENSIER (1946)

ultérieurement sur ce point en présentant les graines qui nous ont servi de matière première pour la préparation des essences.

Quant à la moutarde junciforme, plante annuelle comme les autres moutardes, sa culture est pratiquée depuis très longtemps sous des noms divers. Elle offre sur le Brassica nigra l'avantage de présenter des siliques moins facilement déhiscentes, ce qui permet la récolte mécanique et évite des pertes a ce moment. Pour cette raison la moutarde junciforme tend a se substituer complètement à la moutarde noire malgré la teneur en essence relativement faible de ses graines (0,70 à 0,80 gr. d'essence exprimée en allylsénevol pour 100 grammes).

Généralement le B. juncea est cultivé pour la fabrication des moutardes condimentaires. Mais ses graines ont été retenues pour des applications thérapeutiques par certaines pharmacopées, particulièrement par la Pharmacopée russe (3ème, 4ème, 5ème et 6ème éditions), par celle des Etats-Unis en 1926. Par contre le Codex français en 1937 puis en 1949 signale la confusion possible des semences du B. nigra et du B. juncea, sans préciser toutefois de façon nette s'il s'agit d'une falsification.

Enfin dans certaines contrées, aux Indes notamment, on demande au B. juncea de fournir du fourrage pour les animaux d'élevage (MOHAMMAD et SULTAN -(1945) - E. ANDRE (1949).

Note. (suite) Comme on le voit, la plupart des mots qui nous servent à désigner [illegible] oléagineuses ou certains de leurs constituants qui nous [illegible] sont ici, dérivent d'un petit nombre de racines, grecques pour la plupart.

TRAVAUX ANTERIEURS

RECHERCHES BIBLIOGRAPHIQUES

L'ESSENCE DE COLZA ET L'ESSENCE DE NAVETTE

L'étude des essences de graines de colza et de navette ne fut guère entreprise avant les dernières années du XIXeme siècle, époque à laquelle l'essence de moutarde noire était déjà bien connue. L'expérience acquise dans l'étude de cette dernière facilita grandement ces recherches.

Si l'on note en effet un travail préliminaire de RITTHAUSEN (1881) qui croyait à tort que navette et colza contenaient dans leurs graines le même sénevol que la moutarde noire sous forme de myronate de potassium, très vite en 1899 et 1900, deux agronomes travaillant isolément, sans avoir connaissance de leurs études respectives, découvrirent la vraie nature de l'essence de colza. Un hollandais, SJOLLEMA, de Groningue, (1901) montra que le sénevol constituant de cette essence est le crotonylsénevol, homologue supérieur de l'allylsénevol de la moutarde noire : "incolore, très réfringente, l'essence répand une odeur très prononcée, qui rappelle l'odeur de raifort et aussi celle de l'essence de moutarde, mais l'odeur est moins pénétrante. L'huile est optiquement inactive, a une densité de 0,9933 ($D^{11°}_{4°}$). Le point d'ébullition est environ 174° (non corrigé). En la faisant bouillir sous pression atmosphérique, elle subit quelque décomposition."

Un danois, JÖRGENSEN,(1899)effectua de nombreuses recherches sur les tourteaux et les graines de colza et de navette. Il proposa une méthode d'analyse et d'étude de leurs essences par préparation des thiourées (combinaisons ammoniacales) correspondantes. Sur ces thiourées il effectuait la détermination du point de fusion et le dosage après destruction par la méthode de KJELDAHL. D'après l'auteur, la valeur trouvée pour l'azote renseignait sur la nature de l'essence. La proportion d'azote contenu dans l'allylthiourée est de 24,13/100, dans la crotonylthiourée cette même proportion s'abaisse à 21,53/100. Mais l'auteur obtint souvent des valeurs inférieures à cette dernière, ce qui l'amena à supposer l'existence d'un autre sénevol de poids moléculaire plus élevé, l'angélylsénevol dont il ne chercha pas d'ailleurs à vérifier autrement la présence. Mais il observa aussi que le point de fusion des combinaisons ammoniacales qu'il avait préparées était

très variable allant de 28° à 66°. Ajoutons qu'il ne parvenait pas toujours à les obtenir cristallisées.

Le chimiste agronome allemand STEIN (1902), dans une étude plus approfondie portant sur une grande variété de graines de colza et de navette d'origine indienne, confirma les résultats obtenus peu de temps auparavant par SJOLLEMA et JÖRGENSEN. La distillation fractionnée des essences qu'il avait préparées, effectuée à la pression normale, lui montra que leur composition est assez homogène et que le produit dominant est toujours le crotonylsénevol bouillant entre 172° et 174°. Mais il obtint plusieurs fois des têtes de distillation plus pauvres en soufre que ne l'est la fraction correspondant au sénevol pur ; et dans quelques cas des fractions de queue distillèrent jusqu'à 180°, spécialement à partir de certaines navettes. L'étude chimique qu'a réalisée STEIN était soigneuse et poussée ; toutefois les matières premières dont il partit étaient loin de représenter des espèces et des variétés botaniques bien définies : les graines de colza de l'Inde sont connues pour être des mélanges extrêmement complexes et variables de diverses graines de Crucifères à huile.

Mais STEIN a eu encore le mérite de signaler la complexité probable de l'essence de colza et de celle de navette : s'il n'existe qu'un seul composé correspondant à la formule de l'isothiocyanate d'allyle $CH_2 = CH - CH_2 - N = C = S$, l'homologue supérieur de celui-ci peut, au contraire, exister sous plusieurs formes isomériques. En adoptant la nomenclature actuelle on trouve :

<u>dérivés du butane normal</u> :

le Δ_{3-4} butène thiocarbimide 1 $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - N\,C\,S$

qui est l'homologue supérieur proprement dit de l'allylsénevol.

le Δ_{2-3} butène thiocarbimide 1 $CH_3 - CH = CH - CH_2 - N\,C\,S$

le crotonylsénevol véritable. Celui-ci peut d'ailleurs se trouver en raison de la place de la double liaison sous la forme cis et sous le forme trans.

le Δ_{3-4} butène thiocarbimide 2 $CH_2 = CH - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{*}{C}H} - N\,C\,S$

dont la formule présente un carbone asymétrique, ce qui entraîne

l'existence d'un dérivé droit, d'un gauche et d'un racémique.
<u>dérivé de l'isobutane</u> le méthyl 2 Δ_{2-3} propène thiocarbimide 1

$$CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - CH_2 - N\,C\,S$$

Au total on peut compter six isomères, sept en retenant le racémique.

Certains de ces sénevols et plusieurs des thiourées correspondantes, ou thiocarbamides, ont été préparés par synthèse. HOFMANN (1874) obtint un sénevol de constitution non établie de P. Eb. 176°, donnant une thiourée de P.F. 85°. CHARON (1899) partant de l'aldol CH_3-CHOH - CH_2- CHO qu'il réussit à transformer en l'alcool correspondant CH_3 - CHOH - CH_2- CH_2OH prépara un sénevol dont la formule de constitution d'après sa synthèse est celle du crotonysénevol, sous l'une des deux formes cis ou trans. De P.Eb.$_{50\ mm}$ 83°-85°, ce sénevol donnait une thiourée de P.F. 105°.

Les Etablissements SCHIMMEL et Cie, de MILTITZ, près de LEIPZIG, ont préparé à partir de la crotonylamine un sénevol de P. Eb. 174° - 176° dont la thiourée fondait à 65°-66°. Celle-ci mélangée à la thiourée que l'on avait préparée à partir d'un sénevol retiré par distillation de graines d'une moutarde junciforme de nature apparemment identique (P.Eb. 175°-176° pour le sénevol; P.F. 69°-70° pour la thiourée), fondait alors à une température plus basse et imprécise, ce qui faisait supposer qu'il s'agissait de deux entités chimiques distinctes.(Anon.1 10)

BRIOUX (1911), ayant pour but comme SJOLLEMA, JÖRGENSEN et STEIN de fixer de façon plus complète la connaissance des tourteaux de colza et de navette en vue de leur utilisation régulière dans l'alimentation du bétail, entreprit à son tour une nouvelle étude portant sur des tourteaux divers. Il montra notamment que ceux-ci sont plus riches en essence qu'on ne l'avait généralement admis. Il proposa une méthode permettant d'en opérer le dosage avec plus de sécurité.

De son côté VAN TER MEULEN (1905) avait recherché la nature de l'hétéroside à sénevol du colza. Il ne peut l'isoler à l'état pur, mais montra, à l'aide d'une technique originale, qu'il s'agissait d'un glucoside.

Plus récemment, M. E. ANDRE et Mme KOGANE-CHARLES (1948) ont montré qu'il existe dans les graines de colza et à un moindre degré . dans les graines de navette des composés sulfurés volatils préformés. Ceux-ci sont directement solubles dans l'éther. Ils passent dans les huiles provenant dela pression des graines et leur présence complique de façon inattendue l'étude de l'essence non préformée qui se dégage sous l'influence du ferment hydrolysant ou myrosinase agissant sur la glucoside à crotonylsénevol ou gluconapine.

Comme on le voit, la chimie des essences de colza et de navette n'est pas simple. Leur composition est certainement plus complexe que ne l'avait annoncé SJOLLEMA.

RECHERCHES PERSONNELLES

ETUDE DES ESSENCES SULFUREES DE COLZA

Pour assurer une étude plus poussée des essences de graines de colza, il était nécessaire de partir de matériaux soigneusement identifiés au point de vue botanique et de préparer avec eux des quantités d'essences suffisamment importantes.

Nous avons donc opéré sur des graines de colza correspondant à des variétés sélectionnées. Malheureusement, le taux d'essence de ces graines est souvent assez bas - en moyenne 0,20 g. d'essence exprimée en crotonysénevol pour 100 g. de graines - et nous devions mettre en oeuvre des lots de graines importants, de l'ordre de 50 à 100 kgs. Afin de ne pas gaspiller une matière première aussi précieuse, il convenant d'effectuer des essais préliminaires sur des essences obtenues au laboratoire en partant de tourteaux d'origine industrielle, de prix de revient beaucoup moins élevé.

L'appareillage technique nécessaire pour traiter de telles quantités de matières premières devait présenter un caractère semi-industriel et c'est grâce à l'installation particulière du Laboratoire des Oléagineux Métropolitains de l'Institut National de la Recherche Agronomique que ces recherches ont pu être menées.

Ce matériel comprend principalement des broyeurs, dont un aplatisseur biconique Simon, de Cherbourg, et surtout un alambic spécialement construit pour l'obtention de ces essences.

En effet, si l'on voulait éviter de décomposer les sénevols pendant la distillation, il était nécessaire de proscrire pour la construction de cet alambic le cuivre et le cuivre étamé. Il était avantageux de faire réaliser un appareil totalement en aluminium : ce métal en effet ne provoque aucune désulfuration des sénevols. Cet appareil dont on trouve une reproduction plus loin fut conçu par M. ANDRE et réalisé selon ses indications par les ateliers Egrot et Grangé, à Bondy. C'est un alambic d'une capacité de 75 litres constitué d'une marmite au fond de laquelle pénètre la vapeur fournie par une chaudière tubulaire de 75 litres de capacité; et à laquelle s'adapte un couvercle ajusté avec un joint hermétique. Sur celui-ci est fixé un col de cygne auquel fait suite une serpentin construits l'un et l'autre en aluminium. Un système de suspension par un axe horizontal permet à l'alambic de basculer, ce qui assure un déchargement commode après usage.

Essences de tourteaux de colza d'origine industrielle

Les tourteaux qui nous ont servi de matière première pour préparer de l'essence, nous ont été fournis sous le nom de "tourteaux de colza". Ils étaient d'origine géographique variée et tous provenaient de graines cultivées en France. Il ne nous a pas été possible cependant de vérifier leur origine botanique exacte.

I. OBTENTION DES ESSENCES

Broyage.

Pour obtenir l'essence de tourteaux il était nécessaire de broyer la matière première afin d'obtenir une poudre suffisamment fine pour assurer ultérieurement lors de la fermentation un meilleur contact entre la diastase et l'hétéroside à décomposer.

Ce broyage, précédé le plus souvent d'un concassage préalable, a été pratiqué au moyen de divers broyeurs dont l'aplatisseur bicônique déjà signalé.

Dédoublement fermentaire.

La plupart des tourteaux que nous avons utilisés avaient subi, lors de leur fabrication, un traitement thermique plus ou moins accentué. Dans certains cas, le tourteau mis en suspension dans l'eau ne fermentait plus spontanément, la myrosinase ayant été complètement détruite par un chauffage élevé. Il nous a donc paru nécessaire d'ajouter régulièrement de la myrosinase en excès, sous forme de poudre de graine de moutarde blanche, préparée extemporanément. Le parahydroxybenzylsénevol qui constitue l'essence de cette graine n'est pas entraînable par la vapeur d'eau. Nous avons vérifié qu'il n'y a émission d'aucune substance sulfurée volatile susceptible de souiller l'essence de colza qu'on voulait obtenir ; au maximum il y a libération de traces d'hydrogène sulfuré au bout de plusieurs heures de macération. Nous nous sommes arrêté à la proportion de 5/100 de moutarde blanche ajoutée à la masse du tourteau, en raison des résultats obtenus à la suite d'essais faits à petite échelle.

Pour obtenir la formation d'essence, il suffisait de mettre en contact le tourteau réduit en poudre, la moutarde blanche pulvérisée

et de l'eau en quantité convenable pour délayer suffisamment la masse, puis d'attendre assez longtemps pour être sûr de provoquer un dédoublement complet des hétérosides. Celui-ci est facilement obtenu avec la myrosinase purifiée, comme l'ont montré SANDBERG et HOLLY (1932) dans l'action de ce ferment sur le sinigroside.

Dans le cas du dédoublement de cet hétéroside, il y a hydrolyse rapide par l'action combinée de deux ferments, constituants de la myrosinase : une glucosidase qui détache le glucose et une sulfatase qui sépare le reste sulfonique/NEUBERG (1933)/. Quoique dans le cas de la navette et du colza on n'ait pas isolé d'hétéroside à l'état pur, il est permis de supposer que la libération du sénevol se fait de façon tout à fait parallèle.

Pratiquement nous opérions des macérations portant sur 5 à 6 kgs de tourteau additionné de 5/100 de moutarde blanche et de 20 litres d'eau portée à la température de 50° à 60°. Après une durée de macération de 5 à 6 heures, exceptionnellement de 14 heures, la purée claire obtenue était versée dans l'alambic et l'on procédait à l'entraînement à la vapeur d'eau.

Distillation de l'essence par entraînement à la vapeur d'eau

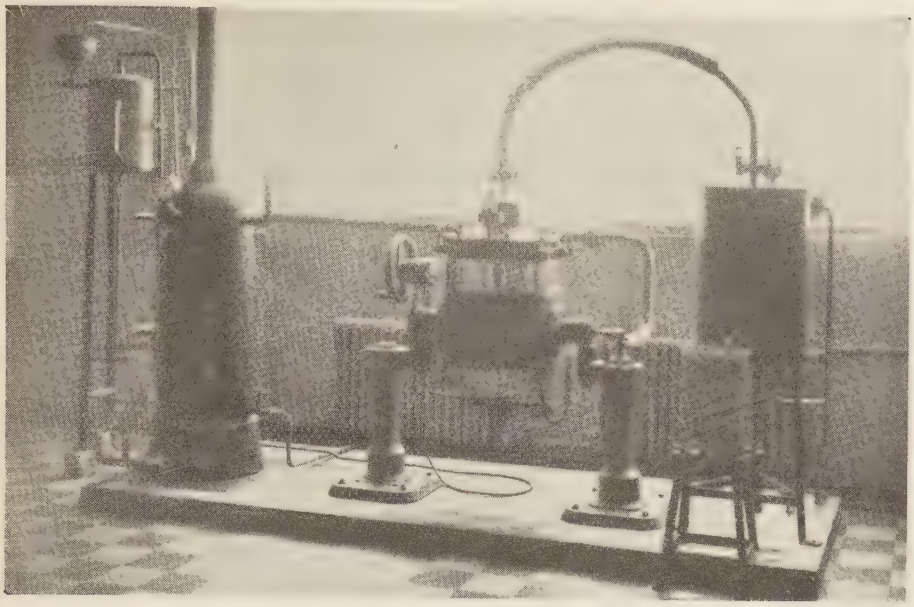
Afin d'empêcher une action destructrice trop marquée de la vapeur d'eau, il était nécessaire d'éviter une durée de distillation trop longue et d'autre part une injection de vapeur dans la masse à une température et à une pression trop élevées. Pratiquement l'entraînement de l'essence produite à partir de 6 kgs de tourteau s'effectuait en une durée de 1 heure à 1 heure 30, avec injection de vapeur se dégageant de la chaudière à une pression inférieure à 3 kgs.

Pour assurer une réfrigération convenable, nous avons dû au cours des essais préliminaires, ajouter un second réfrigérant à eau glacée en aluminium, et même, dans le but de retenir certains produits volatils qui n'étaient pas condensés malgré cette précaution, il a fallu mettre en place un dispositif supplémentaire comprenant soit un réfrigérant baignant dans un mélange de glace et sel, soit un piège chimique constitué par une solution de chlorure mercurique à 5/100 dans l'alcool.

Le générateur de vapeur dont nous disposions permettait de recueillir 12 à 15 litres de distillat. L'odeur dégagée en premier lieu n'est pas moutardée, mais rappelle l'odeur du chou. Des gouttelettes

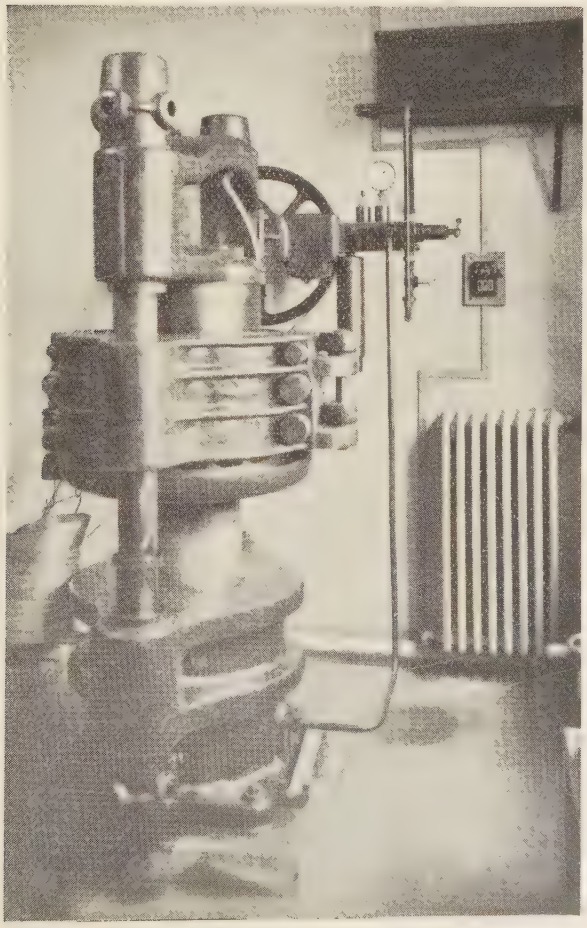
ALAMBIC

réalisé selon les indications de M. E. ANDRÉ



PRESSE HYDRAULIQUE

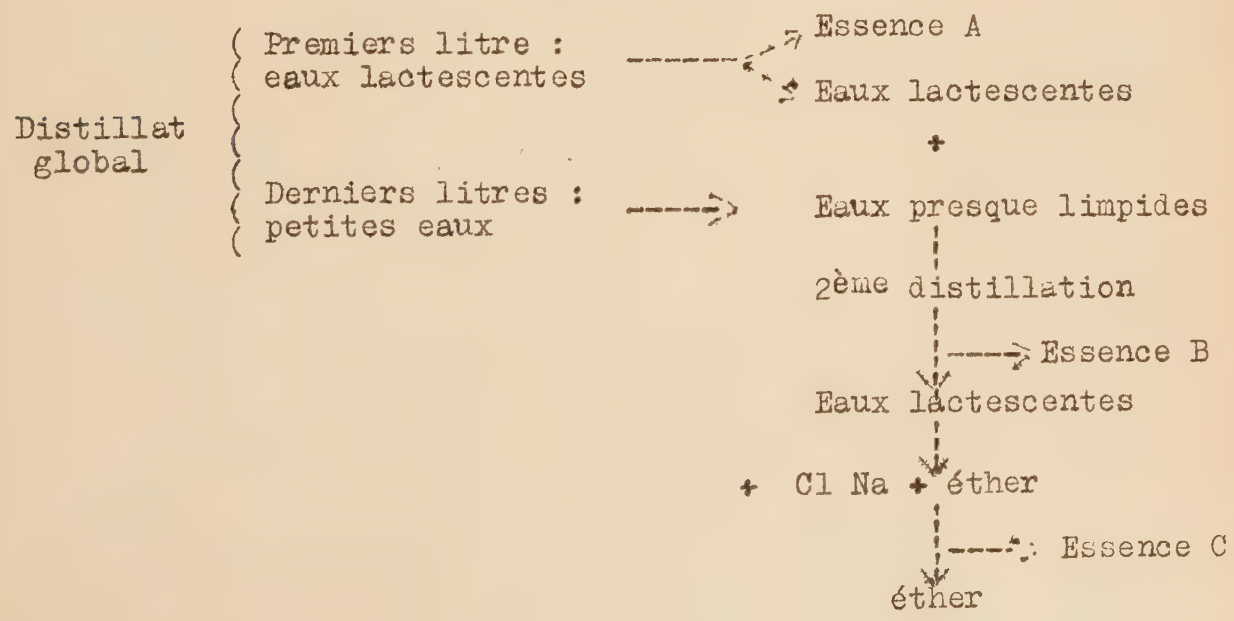
dans l'Huilerie Artisanale



d'essence sont mélangées à l'eau, généralement laiteuse, parfois claire qui distille d'abord ; l'odeur de moutarde ne vient qu'ensuite. En général les premiers litres distillés laissent s'accumuler à leur surface une quantité relativement grande d'essence ; les suivants en contiennent moins, les derniers sont limpides ou à peine opalescents et presque inodores.

Séparation de l'essence. Les liquides lactescents sont placés dans de grande ampoules à décanter. Après quelques heures de repos, on soutire l'eau et on recueille l'essence qui surnage. Nous appelons cette première fraction "essence A". Les eaux laiteuses soutirées sont versées dans un ballon de grande capacité et soumises à une nouvelle distillation jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule soit clair et à peu près inodore. On procède de même pour les derniers litres qui proviennent de la première distillation. Du nouveau distillat on sépare une seconde fraction que nous appelons "essence B". Enfin les eaux de décantation de l'essence B. sont additionnées de chlorure de sodium jusqu'à saturation et agitées à plusieurs reprises avec de l'éther éthylique. Les solutions éthérées sont séchées sur sulfate de sodium anhydre, filtrées et distillées. Elles laissent comme résidu une troisième fraction, l"essence C". L'élimination complète de l'éther posait d'ailleurs un problème sur lequel nous reviendrons plus loin .

Résumé de la préparation des essences



Résultats.

Nous avons pratiqué cette série d'opérations sur divers tourteaux de colza d'origine différente que nous avons désignés soit par le nom de l'huilerie qui les préparait soit par le nom de la localité d'origine.

Dans les tableaux suivants II et III sont réunis divers résultats se rapportant à ces essences et comprenant :

1° la quantité d'essence totale obtenue en réunissant les fractions A, B et C.

2° la quantité d'essence qu'on était en droit d'attendre d'après le dosage pratiqué sur chaque tourteau par la méthode au nitrate d'argent de DIETERICH-GADAMER, que nous présenterons plus loin.

3° le rapport entre le rendement pratique et le rendement théorique.

II Résultats expérimentaux.

Quantités d'essence en grammes obtenues en mettant en oeuvre 5 kgs de tourteaux de colza.

Dénomination du tourteau	Quantité d'essence obtenue dans chaque fraction			Total
	A	B	C	
Griffiths 1	1,5	4,0	4,5	10,0
Griffiths 2	4,0	6,0	3,5	13,5
Grignon	2,3	5,3	1,0	8,6
Ferté-Milon	Pas de récolte	6,1	2,2	8,3
Linière	6,7	7,3	1,6	15,6
Précy	7,9	9,2	5,1	22,2

III Rendement de chaque opération portant sur 5 kgs de tourteau de colza.

Dénomination du tourteau.	Quantité d'essence à obtenir (1)	Quantité pratiquement obtenue en grammes	Rendement réel %
Griffiths 1	17,0	10,0	58
Griffiths 2	22,5	13,5	60
Grignon	13,0	8,6	66
Ferté-Milon	12,5	8,3	66
Linière	19,4	15,6	80
Précy	23,5	22,2	94,4

(1) Ces quantités sont calculées d'après les valeurs obtenues dans le dosage selon Dieterich-Gadamer.

Discussion des résultats

Comme on peut en juger, les rendements réels obtenus sont souvent assez éloignés des rendements théoriques. STEIN (1902) avait observé des différences analogues lors de ses essais de préparation d'essences de colza et de navette.

Pour expliquer des différences on peut examiner les deux questions suivantes : 1°) les pertes sont-elles dues à un mode de préparation insuffisant, conduisant à un manque à gagner ? 2°) les pertes sont-elles dues à une destruction de l'essence formée ?

1°) Obtient-on toute l'essence ?

Nous croyons, en nous conformant à une opinion généralement admise et d'après des vérifications personnelles, que les macérations prolongées, pratiquées avec un supplément de myrosinase permettent de libérer la totalité de l'essence existant en puissance sous forme d'hétéroside.

a) Existence de produits sulfurés volatils autres que les sénevols.

Le dosage du soufre, d'après la méthode que l'on pourrait appeler "indice d'argent" d'après DIETERICH-GADAMER, peut conduire à des erreurs d'appréciation si les sénevols ne sont pas les seules substances à provoquer dans les conditions où nous nous sommes placés, la formation de sulfure d'argent. Cette hypothèse est très vraisemblable, l'existence de tels composés a été démontrée, mais leur grande volatilité nous a jusque là empêché de les obtenir en quantité suffisante pour en entreprendre utilement l'étude.

b) Difficultés techniques pour la séparation de l'essence par distillation.

D'après la méthode de dosage de l'essence selon DIETERICH-GADAMER, on doit obtenir pour 5 gr. de matière mise en oeuvre, 100 cm^3 de distillat. Si l'on voulait se maintenir dans les mêmes conditions pour préparer des échantillons d'essence que l'on désire étudier, il faudrait, lorsqu'on met en oeuvre 5 kgs de tourteau, obtenir 100 l. de distillat, ce qui est parfaitement irréalisable. La préparation telle que nous l'avons faite, implique nécessairement une perte au rendement. Celle-ci vient s'ajouter à la perte due au dégagement dans l'atmosphère des produits sulfurés très volatils.

2°) Abaissement du rendement par destruction partielle de l'essence.

Lorsque les macérations sont prolongées, le taux d'essence que l'on peut établir par le dosage diminue proportionnellement à la durée de la macération. Ce fait a été souvent signalé dans le cas des graines de moutarde noire ; il a été retrouvé par BRIOUX (1911) dans le cas des tourteaux de colza. Nous avons observé que l'on retrouvait moins d'essence après 14 heures qu'après 5 heures ou même 2 heures de macération. Cela nous a conduit à modifier par la suite notre téchnique opératoire ainsi qu'on le verra à propos des graines de colza.

Pour expliquer cette disparition de l'essence, deux mécanismes ont été déjà proposés :

1° On a supposé qu'il s'agissait d'une fermentation microbienne et l'on a donc ajouté des antiseptiques tels que thymol, fluorure de sodium et quelques autres encore (BRIOUX -1911-) RENVERSADE (1913). Cette pratique n'a rien apporté. Au reste les sénevols sont eux-mêmes antiseptiques.

2° La destruction partielle du sénevol serait due à l'action d'un ferment contenu dans les graines elles-mêmes. Cette hypothèse avait été avancée par ROSENTHALER (1924) dans le cas des macérations de poudre de graines de moutarde noire. Mais les expériences de cet auteur sont criticables et permettent difficilement de conclure.

D'autre part que devient le sénevol disparu ? A supposer que les réactions soient catalysées par un ou plusieurs enzymes, peut-on envisager une hydrolyse du sénevol avec libération d'amine suivant l'équation:

$$R-NCS + OH_2 \longrightarrow R-NH_2 + COS$$

Cette réaction bien connue depuis le travail de PIERONI et PINOTTI (1915) permet de préparer de l'allylamine à partir de l'allylsénevol.

L'oxysulfure de carbone formé peut lui-même donner des produits de décomposition selon les deux schémas :

1. $2\ COS \longrightarrow CO_2 + CS_2$

2. $COS + OH_2 \longrightarrow CO_2 + SH_2$

On a signalé, et nous l'avons noté à notre tour, la présence de sulfure de carbone dans les essences de moutarde, de colza et de navette.

Par ailleurs nous avons toujours retrouvé la présence d'hydrogène sulfuré quand les macérations étaient prolongées.

RENVERSADE (1913) a repris dans sa thèse des schémas proposés par divers auteurs pour expliquer la présence de ces corps dans l'essence de moutarde; nous ne les rappellerons pas ici .

Pour notre part, si nous ne sommes pas en mesure d'établir ce que devient le sénevol disparu, nous estimons que cette disparition s'emprunte un mécanisme diastasique.

Le fait que le rendement en essence était respectivement assez bon et excellent dans le cas des tourteaux "Linière" et "Précy" semble être un argument venant à l'appui de cette interprétation des faits. Ces deux tourteaux avaient subi un traitement par la chaleur tel, que le premier fermentait mal spontanément et le second ne fermentait plus du tout.

Il résulte des faits constatés que si cette destruction relève d'une cause fermentaire, l'enzyme qui la provoque n'existe pas dans les graines de moutarde blanche, mais se retrouve dans les graines de colza et, comme on le verra par la suite, dans les graines de navette et des moutardes noire et junciforme.

Ce traitement pouvait également avoir chassé les composés soufrés volatils, comptés à tort comme sénevol dans les dosages.

CONCLUSIONS

1. La préparation de l'essence de colza par des moyens assez puissants pour obtenir des quantités nécessaires à l'étude s'est montrée plus délicate qu'elle n'avait paru tout d'abord. Nous avons observé des abaissements de rendement dont nous avons recherché les causes. Celles-ci sont multiples.

2. Si l'essence de colza n'était constituée que par un seul produit, les dommages causés par la perte au rendement pratique ne représenteraient qu'un manque à gagner. Au contraire, si l'essence est constituée par un mélange de produits, il est possible que, durant la préparation, des destructions affectent davantage certains composants et les proportions relatives qu'on peut observer ne sont peut-être pas celles qui existent naturellement. Malgré cela nous avons dû nous plier aux nécessités techniques de la préparation. Au reste, le même reproche peut

être formulé à l'égard de toutes les huiles essentielles obtenues par distillation : l'action de la vapeur d'eau peut toujours amener des modifications plus ou moins profondes à la composition des substances volatiles entraînées.

ANALYSE DES ESSENCES

Les essences de tourteaux de colza obtenues dans les conditions que nous avons fixées, ont été soumises en premier lieu à une série de déterminations physiques et chimiques constituant pour chacune d'elles ce que nous pourrions appeler sa fiche d'identité.

Ces diverses mesures permettent déja de reconnaître que ces essences ne sont pas comme l'essence de moutarde noire des produits chimiques presque purs, mais qu'elles représentent au contraire des mélanges de plusieurs principes immédiats, dont nous avons entrepris la séparation dans la suite de ce travail.

A. Essais physiques

Nous avons déterminé la densité à 0° en nous servant d'un pycnomètre de 10 cm3 de capacité, ainsi que l'indice de réfraction à 20° pour la raie D du sodium (réfractomètre de FERY). Nous avons également recherché si les essences obtenues possédaient une activité optique ; nous n'avons jamais observé de pouvoir rotatoire.

Les résultats de ces essais sont rassemblés dans le tableau suivant (IV). On peut constater que les différentes valeurs obtenues sont assez voisines, surtout en ce qui concerne les fractions A et B. Pour les fractions C au contraire, les résultats sont toujours inférieurs.

Il convient à ce propos de signaler la difficulté rencontrée par la préparation et l'essai de l'essence C : lorsque l'on chasse par distillation, puis par ventilation l'éther qui a servi à extraire l'essence C, on note que les dernières portions de ce solvant entraînent avec elles une substance volatile odorante. On est donc placé devant cette alternative : ou bien chasser toute trace d'éther et perdre en même temps une partie des constituants les plus volatils de l'essence, ou bien éviter cette perte au risque de laisser un peu d'éther, ce qui nous a semblé préférable.

Tableau IV Caractères physiques des essences de tourteaux de colza

ourteaux	Griffiths 1	Griffiths 2	Linière	Grignon	Ferté-Milon	Précy
Densité des essences	A 0,999	0,999	0,999	0,999	pas de récolte	1,002
	B 0,986	0,997	0,997	0,998	0,999	1,000
	C 0,991	0,988	0,997	0,998	0,998	0,981
ndice de réfraction des essences	A 1,5202	1,5188	1,5183	1,5188	pas de récolte	1,5204
	B 1,5118 ?	1,5168	1,5158	1,5193	1,5195	1,5195
	C 1,5160	1,5169	1,5160	1,5175	1,5175	1,5036

B. Essais chimiques

Les méthodes proposées pour doser l'essence de graines de colza ont été calquées sur les méthodes habituellement utilisées pour le dosage de l'essence de graine de moutarde noire. Parmi celles-ci on utilise généralement : (E. ANDRE et Mlle MAILLE (1951)

1° La méthode gravimétrique

2° La méthode argentimétrique

3° La méthode iodométrique

Ces trois méthodes comportent en fait le passage du sénevol (thiocarbimide) à l'état de combinaison ammoniacale (thiocarbamide) par fixation d'ammoniac molécule a molécule. Rappelons que la découverte de la combinaison ammoniacale de l'allylsénevol est due à DUMAS et PELOUZE (1833). La combinaison du crotonylsénevol a été ensuite obtenue par SJOLLEMA (1901) à partir d'essence de colza.

1°) Méthode gravimétrique.

C'est la méthode la plus ancienne, Imaginée par FLUCKIGER (1871) puis reprise par HAGER (1883), elle consiste à peser la thiosinamine formée à partir du sénevol par fixation d'ammoniac dans certaines conditions : le poids de thiocarbamide renseigne directement sur la quantité de sénevol existant dans la prise d'essai.

La Pharmacopée Germanique dans sa deuxième édition (Berlin 1882) et dans sa troisième édition en 1890, avait retenu cette méthode. Elle fut remplacée ensuite par la méthode argentimétrique (4ème édition, Berlin 1900).

Cette méthode gravimétrique donne de bons résultats, semble-t-il, dans le cas de l'essence de graines de moutarde noire. Elle fut appliquée à l'étude de l'essence de graines de colza et de navette par

JÖRGENSEN (1909); et dans ce cas il semble qu'elle conduise à des résultats décevants. M. E. ANDRE et Mme KOGANE-CHARLES ont montré (1946[x]) qu'appliquée en suivant rigoureusement la même technique que dans le cas des graines de moutarde noire, cette méthode fournit avec les graines de colza et celles de navette des valeurs trop faibles et non exactement reproductibles d'un essai à l'autre.

Il est donc nécessaire de fixer dans le cas des essences de colza et de navette un mode opératoire plus favorable.

2°) Méthode argentimétrique.

Cette méthode est basée sur l'observation suivante faite par ASCHOFF (1835) : le soufre de la thiosinamine dissoute dans l'eau est détaché par le nitrate d'argent en présence d'un excès d'ammoniaque. Il passe à l'état de sulfure d'argent. DIETERICH (1886) montra que la formation du sulfure d'argent est quantitative et que la pesée de celui-ci peut permettre le dosage du sénevol. GADAMER (1899), modifia le procédé de DIETERICH en déterminant par la méthode volumétrique de CHARPENTIER-VOLHARD, la quantité d'argent en excès.

Utilisée d'abord uniquement pour le dosage de l'essence de graines de moutarde noire, la méthode de DIETERICH-GADAMER est devenue d'un emploi très général et a été appliquée au dosage des essences de colza et de navette. Ch. BRIOUX (1911), dans un travail soigné et consciencieux, en a fixé certains détails opératoires pour le dosage des sénevols des tourteaux.

3°) Méthode iodométrique.

MORVILLEZ et MEESMAECKER (1923) ont proposé une méthode basée sur la réaction de l'iode avec la thiosinamine. Ces auteurs ont cru de bonne foi découvrir une réaction qui avait été en fait déjà observée par ASCHOFF (1835), puis étudiée par MALY (1876) (1869), GADAMER (1899) (1908) et DIXON (1890) (1893). Le mérite de MORVILLEZ et MEESMAECKER a été de montrer que la réaction est quantitative, une molécule de thiosinamine consommant exactement deux atomes d'iode, dans des conditions déterminées.

La méthode iodométrique donne, dans le cas des graines de moutarde noire, des résultats comparables à ceux de la méthode argentimétrique. Elle a été retenue comme méthode officielle en 1934 par la Pharmacopée Helvétique avec une technique opératoire un peu différente et sur laquelle nous reviendrons. Cette technique avait été fixée par

VIEBÖCK et BRECHER (1930) qui paraissent avoir ignoré le travail de MORVILLEZ et MEESMAECKER.

M. E. ANDRE et Mme KOGANE-CHARLES (1946[x] & 1948[x]) ont montré la mauvaise concordance des trois méthodes gravimétrique, argentimétrique et iodométrique dans le cas des graines de colza et de navette.

Cette mauvaise concordance peut tenir à plusieurs causes.

1° elle peut provenir de la présence des composés volatils déjà signalés les mercaptans (consomment de l'iode pour passer à l'état de disulfures, (fixent de l'argent à l'état de sulfure d'argent, (ne se combinent pas à l'ammoniac.

2° elle peut provenir du fait que le crotonylsénevol doit être probablement moins réactif que son homologue inférieur.

3° enfin les essences de colza et de navette peuvent contenir plusieurs sénevols ne réagissant pas de la même manière vis à vis des différents réactifs.

Ayant en notre possession un bon nombre d'échantillons d'essences de colza préparées par nous-mêmes, il nous a été possible de leur appliquer comparativement les trois méthodes de dosage. On remarquera que l'essence obtenue par nous-mêmes ne représente probablement pas exactement le même mélange à doser que celle qui est directement distillée à partir de 5 gr. de graines : certains produits volatils échappant à la condensation pendant la préparation et pouvant aussi disparaître au cours de la conservation.

Application de la méthode gravimétrique. Comparaison de la fixation de l'ammoniac par l'allylsénevol et par l'essence de colza.

La combinaison de l'allylsénevol avec l'ammoniac se fait très rapidement, mais celle-ci ne peut pas être immédiatement totale.

Nous avons essayé d'appliquer directement à l'essence de colza la technique généralement employée pour le dosage de l'essence de moutarde, savoir : mise en contact de l'essence en solution alcoolique avec de l'ammoniaque pendant une heure dans une capsule de verre tarée, puis évaporation à douce température de la solution de thiourée ainsi obtenue. Quand la capsule ne contient plus qu'un liquide visqueux ne présentant plus d'odeur d'alcool, on la porte au dessiccateur, puis on la pèse.

Etant donné qu'une molécule d'allylsénevol (P.M.99) conduit à une molécule de thiosinamine (P.M. 116), on doit obtenir, si l'on est parti d'un poids p d'allylsénevol, $p \times \frac{116}{99} = p \times 1,17$ de thiosinamine, à condition que le rendement de préparation soit de 100/100. De la

même manière on obtiendrait dans le cas du crotonylsénevol p x $\frac{130}{113}$ = p x 1,15 de crotonylthiourée. En comptant que l'essence de colza est constituée uniquement de ce sénevol, c'est donc le coëfficient de 1,15 qui doit être retenu.

Nous avons effectué différents essais : 1°) avec de l'allylsénevol d'origine synthétique, rectifié (P. Eb. 150°) ou avec de l'essence de moutarde noire d'Alsace, sur la préparation de laquelle nous reviendrons (voir page 76) 2°) avec des essences de colza (Griffiths, Précy) Nous avons fait varier divers facteurs : temps de contact de l'ammoniac et du sénevol, température pendant ce contact, proportions de produits réagissant, enfin mode d'élimination du solvant hydro-alcoolique.

Dans une première série d'essais nous avions apporté l'ammoniac sous forme de solution saturée dans l'alcool à 90°, sans ajouter d'eau. Même si l'on ajoute une quantité importante d'alcool ammoniacal, la formation de la thiourée se fait incomplètement, surtout si la prise d'essai de sénevol a été choisie trop grande.

Les résultats de ces essais sont rapportés dans le tableau V

ableau V

Action de l'ammoniac en solution alcoolique sur l'allylsénevol et sur l'essence de colza (Griffiths A)

Nature du sénevol	Poids de substance mise en oeuvre	Poids de la thiourée obtenu	Poids de la thiourée calculé	Rapport / 100
Allylsénevol pur	0,150	0,170	0,175	97,0
Essence de Colza (Précy A)	0,171	0,180	0,196	92,3
Crotonylsénevol	0,131	0,140	0,150	93,3

Nous avons jugé préférable :

1° de ne partir que de prises d'essais faibles de l'ordre de 0,10 à 0,20 gr. d'essence ;

2° de dissoudre cette essence dans un peu d'alcool (10 à 20 cm3) et d'ajouter de l'ammoniaque officinale en excès (5 cm3).

La vitesse de combinaison de l'allylsénevol, encore plus celle du crotonylsénevol sont fonction de la concentration de l'ammoniac. Cette vitesse est également fonction de la température, mais en raison de la volatilité de ces sénevols, il est préférable de ne pas dépasser

40° - 50°. A cette température le temps de contact nécessaire entre le sénevol et l'ammoniaque est très diminué (30 minutes environ). Si l'on opère à la température du laboratoire, il est par contre nécessaire d'attendre une dizaine d'heures (une nuit par exemple). Enfin, pour éviter des pertes par évaporation on utilisera des récipients pouvant être clos.

En conclusion l'essence de colza, en la considérant comme formée totalement de crotonysénevol, se combine moins vite et moins complètement avec l'ammoniac que l'allylsénevol.

Pour assurer un dosage donnant toute sécurité à l'opérateur il est nécessaire de prendre des précautions particulières pendant la combinaison de l'essence avec l'ammoniac - et nous verrons le parti que l'on peut tirer de la technique adoptée par la Pharmacopée Helvétique. On devra également prendre beaucoup de soins pour éliminer le solvant hydroalcoolique : il faut éviter une surcharge du résidu de thiourée par des restes de solvant, mais d'autre part un séjour trop prolongé de cette thiourée à une température de 100° peut provoquer des pertes sensibles par sublimation et par altération.

Malgré ces risques d'erreur et les précautions nécessaires qu'il faut prendre, le dosage gravimétrique reste avantageux puisqu'il laisse à l'opérateur un échantillon de la thiourée brute qui s'est formée. On peut alors prendre le P.F. de ce produit de premier jet et y pratiquer des dosages de soufre et d'azote ainsi que l'ont fait JÖRGENSEN (1909) et STEIN (1902).

Application de la méthode argentimétrique.

Nous n'avons rencontré aucune difficulté pour appliquer la méthode argentimétrique, en utilisant des prises d'essai d'essence de colza d'environ 0,05 gr. Deux modes opératoires peuvent être retenus. On fait agir le nitrate d'argent en présence d'ammoniaque sur le sénevol soit dans une fiole jaugée de 100 cm3, et l'on complète à ce volume après addition des réactifs, soit dans une fiole d'Erlenmeyer à goulot large et court. Dans le premier cas on pratique le titrage sur une partie aliquote du filtrat (50 cm3) ; le second mode opératoire, s'il nécessite d'effectuer le titrage volumétrique sur la totalité du filtrat et des eaux de lavage du précipité, permet en revanche un dosage gravimétrique du précipité de sulfure d'argent formé, ce qui assure un contrôle sur la nature de celui-ci. Nous avons utilisé l'un et l'autre

modes opératoires sans remarquer de différences dans la valeur des résultats.

Application de la méthode iodométrique.

La méthode iodométrique peut être utilisée selon deux techniques celle de MORVILLEZ et MEESMAECKER (1923) et celle de VIEBÖCK et BRECHER (1930), toutes deux proposées pour le dosage de l'essence de moutarde noire. Ces deux techniques donnent de bons résultats dans le cas de l'essence de moutarde, à condition toutefois que l'on s'entoure d'un certain nombre de précautions sur lesquelles ont insisté les auteurs autrichiens : il est nécessaire de faire réagir l'iode sur la combinaison ammoniacale de l'allylsénevol en milieu acide (solution 0,2 à 0,3 N d'acide chlorhydrique) ; en outre il faut éviter d'ajouter un excès d'iode trop important sinon il se forme un trouble brun se résolvant peu à peu ensuite en laissant un dépôt visqueux de couleur brunâtre : de l'iode se trouve alors entraîné qu'il sera très difficile de faire réagir avec le thiosulfate lors du titrage.

Nous avons voulu appliquer la méthode iodométrique aux essences de colza et nous avons enregistré de nombreux échecs.

Rappelons les causes d'erreur pouvant intervenir dans ce dosage :

1°- l'action de l'iode a lieu sur la thiourée et non sur le sénevol; il est donc nécessaire que la combinaison avec l'ammoniac se soit faite complètement avant qu'intervienne l'iode. Cette remarque n'est pas fondée dans le cas du dosage argentimétrique, puisque celui-ci se pratique en milieu ammoniacal : la transformation du sénevol en thiourée a donc le temps d'être totale. Au contraire le dosage iodométrique est effectué en milieu acide.

2°- Il est certain que l'action de l'iode est moins rapide et moins complète avec la crotonylthiourée qu'avec l'allylthiourée. Dans la technique de MORVILLEZ et MEESMAECKER le temps de contact de l'iode est de 15 minutes, dans celle de VIEBÖCK et BRECHER elle est de 30 minutes ; enfin la Pharmacopée Helvétique qui s'est inspirée de ces deux derniers auteurs, a retenu une durée de contact de 2 heures. A priori on peut supposer que cette très longue durée est à garder dans le cas de l'essence de colza si l'on veut obtenir une fixation d'iode aussi complète que possible.

En appliquant la technique de MORVILLEZ et MEESMAECKER à de l'essence de colza "Précy" nous avons obtenu des résultats tout à fait décevants :

Taux de crotonylsénevol en gr./100 gr. d'essnece

A	B	C
37,4	43,8	19,4

Il est certain qu'une durée de contact de 15 minutes est insuffisante. Par ailleurs, lorsqu'on applique exactement la technique proposée pour l'essence de moutarde, il se forme un abondant trouble brun qui rend le titrage très difficile, voire impossible.

Nous avons donc utilisé dans les essais suivants la technique de la Pharmacopée Helvétique, que nous avons legèrement modifiée.

3°- Le trouble brun qui se forme lorsque l'on ajoute à la solution de thiourée un large excès de solution décinormale d'iode paraît être plus abondant dans le cas de l'essence de colza que dans celui de l'essence de moutarde.

Cela a pour conséquence de gêner jusqu'à le rendre impossible le titrage ultérieur de l'iode en excès. Les résultats sont alors très variables et perdent toute signification.

VIEBÖCK et BRECHER introduisent dans le milieu réactionnel déjà acidifié par de l'acide chlorhydrique un peu d'acide acétique. De notre côté nous avons observé que le trouble brun produit avec l'essence de moutarde ou avec l'essence de colza est dissous par addition d'alcool. En fait il nous a paru préférable d'ajouter dans le cas de cette dernière essence une quantité supérieure d'acide acétique, soit 15 cm3. Une remarque s'impose : l'acide acétique doit pour cet usage être préalablement privé des traces de produits oxydants qu'il contient habituellement (peroxydes), sinon il y a libération d'iode aux dépens de l'acide iodhydrique formé dans la réaction et l'on retrouve trop d'iode au titrage. Il est donc recommandé d'effectuer chaque fois une épreuve à blanc.

X
X X

Pour simplifier et rendre plus sûr l'emploi des trois méthodes de façon comparative nous avons été amené à appliquer le mode opératoire qu'utilise la Pharmacopée Helvétique dans sa méthode de dosage iodométrique. Nous allons rappeler celui-ci avec les modifications de détail que nous avons apportées pour employer la triple technique.

On pèse environ 0,50 gr. d'essence dans une fiole jaugée de 100 cm3. On ajoute 30 cm3 d'alcool à 90° et 5 cm3 d'ammoniaque officinale. On recouvre la fiole d'un petit entonnoir réalisant un bouchage non hermétique, et l'on porte au bain-marie. On maintient la fiole 10 minutes à une température de 30° à 40° puis 10 minutes à 60° environ. Une température plus élevée provoque des pertes d'essence. Après refroidissement on complète à 100 cm3 avec de l'eau distillée.

C'est à partir de cette solution de thiourée que l'on va effectuer les trois dosages. On peut estimer que le sénevol s'est totalement combiné avec l'ammoniac.

20 cm3 de cette solution sont utilisés pour le dosage argentimétrique avec addition de 25 cm3 de solution décinormale de nitrate d'argent.

50 cm3 servent au dosage gravimétrique

20 cm3 permettent d'effectuer le dosage iodométrique.
Pour cela on établit préalablement la quantité d'acide chlorhydrique N nécessaire pour neutraliser l'ammoniaque présente dans la solution. Cette détermination se fait sur 5 cm3 de la solution en présence de rouge de méthyle comme indicateur ; soit n cm3 le volume d'acide chlorhydrique N à ajouter pour obtenir la neutralisation.

Aux 20 cm3 de la solution de thiourée à doser on ajoute 4 n cm3 d'acide chlorhydrique N, puis 5 cm3 de cette même solution d'acide pour acidifier (le titre final de Cl H sera 0,25 N environ) puis 15 cm3 d'acide acétique, purifié par rectification, et 20 cm3 de solution N/10 d'iode, que l'on verse à la burette en agitant doucement. Après 2 heures de contact à l'obscurité, l'excès d'iode est titré par une solution N/10 de thiosulfate de sodium. Le virage se fait sans difficulté, en présence d'empois d'amidon.

Les résultats obtenus en appliquant les trois méthodes de façon comparative sont alors assez satisfaisants. Les trois valeurs obtenues sont exactement superposables dans le cas de l'allylsénevol (Tableau VI)

ableau VI

Dosage de l'allylsénevol dans un produit synthétique et dans une essence naturelle par l'emploi de la méthode du triple dosage (technique dérivée de celle de la Pharmacopée Helvétique).

	METHODE		
	gravimétrique	argentimétrique	iodométrique
Allylsénevol	99,9	99,9	100,2
Essence de moutarde noire d'Alsace	96,8	96,5	96,8

Mais, malgré les précautions prises, on n'obtient jamais une bonne concordance dans le cas des essences de colza (Tableau VII).

ableau VII

énomination u tourteau	Fraction	Méthode de dosage		
		gravimétrique	argentimétrique	iodométrique
Griffiths 1	A	92,5	93,5	91,0
	B	-	93,0	85,7
	C	70,9	88,7	70,6
Griffiths 2	A	97,4	97,8	91,4
	B	97,5	97,7	93,2
	C	88,6	86,2	77,8
Diniere	A	99,7	95,6	95,0
	B	97,4	95,4	97,0
	C	96,1	91,9	97,9
Précy	A	94,5	92,6	92,0
	B	94,0	94,2	94,3
	C	81,2	80,4	73,4

Conclusions

1°. Les méthodes de dosage de l'essence de moutarde noire, gravimétrique, argentimétrique et iodométrique, appliquées à l'étude des essences de tourteaux de colza, avec les mêmes techniques que pour l'essence de moutarde noire, conduisent à des résultats aberrants.

2°. Si l'on utilise ces trois méthodes avec des précautions particulières de technique, on obtient des résultats assez satisfaisants dans certains cas ; mais il arrive souvent que les valeurs indiquées par les trois méthodes ne soient pas superposables. D'autre part ces résultats diffèrent d'un échantillon à l'autre.

3°. Pour expliquer ces divergences, l'interprétation la plus vraisemblable est que les essences de colza sont constituées d'un mélange de corps réagissant de façon variable avec les réactifs utilisés pour les dosages.

L'essence de moutarde noire paraît un cas tout à fait particulier puisqu'elle n'est pratiquement constituée que d'un seul corps.

ANALYSE IMMEDIATE DES ESSENCES

Les essais physiques et chimiques, dont les résultats ont été rapportés précédemment, permettaient de penser que les essences obtenues à partir de tourteaux de colza avaient une composition assez complexe. Toutefois la majeure partie de celles-ci devait correspondre à des sénevols et, en raison de la fragilité de ces corps; il nous a paru avantageux de commencer l'analyse immédiate des essences par l'étude des combinaisons ammoniacales brutes préparées à partir des essences elles-mêmes.

I. - Essai d'analyse immédiate des combinaisons ammoniacales brutes par cristallisation.

Nous avons pratiqué divers essais à partir des fractions A et B d'abord, puis à partir des fractions C plus complexes, en utilisant les essences obtenues à partir des tourteaux "Griffiths" et "Linière".

Pour préparer la combinaison ammoniacale brute nous avons opéré comme précédemment en petite quantité lors du dosage gravimétrique : c'est à dire par addition d'un très large excès de solution aqueuse d'ammoniac à la solution alcoolique d'essence ; après 12 h. de contact on évaporait au bain-marie, puis soumettait à l'action du vide. Les rendements de préparation se situaient de la sorte aux environs de 90 - 95/100.

Le résidu sirupeux cristallisait après ensemencement au moyen de germes obtenus précédemment. On obtenait alors une masse de couleur jaune clair, possédant une légère odeur (alliacée)

Essai de cristallisation et de dissolution fractionnées

Nous avons essayé de séparer les divers constituants de la combinaison ammoniacale brute par action de divers solvants en pratiquant des cristallisations et des dissolutions fractionnées.

Nous cherchions à profiter de différences éventuelles de solubilité, de vitesse de dissolution, de vitesse de cristallisation, dans des solvants tels que l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène, l'éther de pétrole.

L'alcool est un excellent solvant des thiourées, mais aussi des diverses impuretés présentes. L'éther éthylique et l'éther de pétrole donnent lieu à des dissolutions imparfaites et surtout laissent des résidus d'évaporation non cristallisés. Le benzène utilisé avait toujours été purifié par élimination du thiophène.

Nous avons pratiqué divers essais qui n'ont pas donné lieu à de bonnes séparations. Nous en rappellerons cependant le détail dans deux cas.

Essai de séparation par le benzène seul.

Le résidu cristallin est repris par le benzène à froid, puis à chaud, On sépare un liquide visqueux brunâtre, tombant au fond du dissolvant et une solution benzénique presque incolore avec des cristaux blanchâtres en suspension. Le P.F. de ceux-ci est d'environ 60°. La cristallisation fractionnée de la solution benzénique laisse des cristaux que nous séparons en trois fractions, dont les P.F. sont : 1. 53-58° 2. 49°-55° 3. 52°-58°. Le résidu visqueux brunâtre ne cristallise que très lentement, il est impossible de prendre son P.F.

Essai de séparation par l'eau distillée.

La combinaison ammoniacale brute est préparée de façon différente : on agite dans un flacon bouchant à l'émeri de l'essence avec de l'ammoniaque en large excès. Après plusieurs heures, l'essence a disparu et l'on obtient une liqueur de couleur vert pâle, légèrement opalescente. On évapore ensuite à une douce température le liquide aqueux; il se produit une belle cristallisation en houppettes blanches souillées d'un liquide jaune-vert.

La masse cristalline désséchée dans le vide est traitée par le benzène à froid qui laisse un résidu de couleur jaune-vert liquide, il s'agit d'ailleurs d'une solution de benzène dans le résidu. Après plusieurs purifications par recristallisation on arrive à extraire de ce résidu visqueux des cristaux de P.F. 53° - 56° ; au contraire les cristaux issus de la première extraction par le benzène ont un P.F. 64°.

Par la suite d'autres essais ont été effectués de façon analogue. Il nous a été possible de séparer régulièrement (E. ANDRE et P. DELAVEAU) (1949) :

1° une petite quantité de cristaux P.F. 64°

2° des cristaux fondant vers 55° avec une large zône de ramollissement débutant vers 48° - 50°

3° toute une série de produits de P.F. intermédiaire entre 35° et 64°

4° un résidu visqueux brun de cristallisation difficile.

Les dosages d'azote (méthode de Kjehldahl) et de soufre (méthode de Dieterich-Gadamer) ont fourni pour les cristaux F.64° et F. 55° des valeurs conformes à celles que l'on peut calculer pour les crotonylthiourées :

Valeurs calculées =		N : 21,53	S : 24,60
Valeurs trouvées =	P.F. 64°	N : 21,6	S : 25,1 - 24,7
	P.F. 55°	N : 21,5	S : 24,4

Il convient de signaler toutefois que les résultats des dosages d'azote ont été souvent aberrants.

Après purification par recristallisation des cristaux de P.F. 63° - 64° il a été possible d'obtenir un P.F. plus élevé 64° - 65°. Par contre les cristaux de P.F. 55° soumis à une série de dissolutions et de cristallisations ne se conduisaient pas comme un corps pur : il s'agissait probablement d'un mélange du corps de P.F. 64° - 65° et d'un autre constituant de P.F. inférieur que nous n'avons pu isoler lors de ces premiers essais.

Le dosage de soufre pratiqué sur le produit visqueux brun cristallisant difficilement a indiqué une teneur de 22,21/100 identique à celle que l'on peut calculer pour l'angélylthiourée, homologue supérieur de la crotonylthiourée. Mais il peut s'agir d'une simple coïncidence ; nous croyons en effet que ce résidu ne représente probablement qu'un mélange complexe.

La cristallisation fractionnée des combinaisons ammoniacales des fractions d'essence de tourteaux de colza nous a permis d'établir les points suivants :

1°) le sénevol donnant une thiourée P.F. 64° découvert par SJOLLEMA (1901), s'il est très abondant, n'est pas le constituant unique.

2°) Il existe un autre sénevol en proportion plus faible donnant une thiourée qui cristallise difficilement.

3°) un résidu visqueux brun dont il n'a pas été possible d'extraire un produit pur.

II.- Essai de séparation des constituants des essences de colza par distillation fractionnée.

En possession des premiers résultats fournis par la méthode de cristallisation fractionnée, nous avons entrepris d'analyser les essences de colza par distillation fractionnée. Cette méthode avait l'inconvénient de nécessiter des prises d'essais assez importantes. On pouvait crainde en outre, que le chauffage de l'essence pendant un temps assez long n'entraînât des altérations et des pertes par goudronnage. C'est pourquoi nous avions commencé notre étude, en évitant le chauffage, par application de la cristallisation fractionnée.

Mode opératoire et appareillage.

Pour diminuer la surchauffe de l'essence pendant la distillation, il était avantageux d'opérer sous pression réduite. Mais comme il pouvait exister dans l'essence des composés plus volatils que les sénevols; il fallait, avant de procéder à la distillation de ces derniers, essayer de séparer la fraction de tête par distillation à la pression ordinaire.

Disons aussitôt qu'il ne nous a jamais été possible d'isoler une fraction distillable à une température inférieure à 100° sous la pression ordinaire. On pouvait noter cependant la distillation de très faibles quantités de produits dont l'odeur rappelait celle de l'essence d'amande amère ; d'autre part comme il existait le plus souvent des traces de sulfure de carbone dans les essences, ce produit devait s'éliminer très vite au début du chauffage.

L'appareillage utilisé pour pratiquer les distillations sous vide comprenait des ballons à colonnes de Vigreux munies de 8 pointes, ou quelquefois des ballons surmontés de colonnes d'autre type (colonne à hélice de Crismer par exemple). La capacité des ballons était de 20cm3 30cm3 ou 100cm3. Après condensation dans un réfrigérant très court le distillat était reçu dans un séparateur à 4 issues, construit à partir d'une petite fiole à vide de Kitasato. Le vide était assuré par une trompe à eau.

La difficulté majeure était d'assurer un chauffage très régulier de l'essence. Il était obtenu à l'aide d'un bain d'huile chauffé lui-même par un petit bec Bunsen réglé au moyen d'un robinet très sensible.

Résultats.

Il nous a fallu de très nombreux tâtonnements avant d'avoir en main une méthode de fractionnement aussi délicate, surtout lorsqu'on mettait en oeuvre des quantités d'essence inférieures à 30 grammes.

Au cours des premiers essais, la séparation insuffisante des fractions conduisait à obtenir un distillat se présentant comme constitué d'un seul sénevol et donnant une thiourée de P.F. 56°-57° ce résultat semblait confirmer celui que donnait la cristallisation fractionnée des thiourées brutes.

Un chauffage plus progressif et une durée de distillation plus longue ont ensuite permis d'obtenir de meilleures séparations.

Le tableau ci-dessous indique la marche d'une opération portant sur un mélange d'essence A et B de tourteaux "Ferté-Milon" et "Grignon" (voir page 19). La distillation n'a pratiquemment commencé que vers 60°-70° sous une pression réduite à 20mm de mercure.

leau VIII

Distillation d'essence de colza sous pression réduite

Mélange d'essences A et B "Ferté-Milon" et "Grignon".
Quantité de substance mise en oeuvre : 96 g. H = 20 mm.

de la action	Tre. du bain d'huile	Point d'ébullition.	Poids de la fraction	Indice de Réfraction	Teneur en soufre %
1	80°-90°	54°-60°	0,3	1,4404	
2	88°	60° (70°)	2	1,4880	21,29
3	87°-95°	68°-73°5	1,3	1,4994	
4	100°-115°	71°-73°5	6	1,5154	27,74
5	105°-110°	73°5-74°5	7	1,5191	
6	110°-115°	74°5-75°5	37	1,5224	28,70
7	120°	76°-80°	7	1,5197	27,31
8	140°	80° -86°	10	1,5178	
9	145°	86° - 92°	5	1,5150	27,02
10	150°	92°-95°	5	1,5143	
11	Résidu brun visqueux		9,5	1,54	22,1
	Perte %		6,1		

La lecture de ce tableau montre que la composition de l'essence de colza est complexe : la distillation a lieu, en effet entre des limites de température larges (40°)

On remarque également qu'une fraction domine de beaucoup les autres (n° 6). C'est elle qui possède l'indice de réfraction le plus élevé; d'autre part le dosage du soufre pratiqué selon Dieterich - Gadamer fournit la valeur de 28,70 proche de la valeur théorique (28,31) du crotonylsénevol. La combinaison ammoniacale préparée à partir de cette fraction, avec un rendement de 98,7/100 se comporte comme de la crotonylthiourée (P.F. 62°5 - 63°5 sur le produit de premier jet) ; sa teneur en azote établie par la méthode de Kjeldahl donne la valeur de 21,5 (théoriquement 21,53).

Il s'agit évidemment du crotonylsénevol isolé par SJOLLEMA. Le point d'ébullition observé à la pression normale confirme cette identité P.Eb. 172° - 174° (non corrigé).

Autour de ce sénevol, constituant principal des essences de colza étudiées, se groupent des produits mineurs que notre distillation a imparfaitement séparés :

- les fractions les plus légères (1, 2, 3), très peu abondantes (moins de 4/100) sont caractérisées par un indice de réfraction très bas et un taux de soufre faible. Leur odeur montre qu'à côté du sénevol entraîné, il se trouve des produits assez volatils à odeur aromatique d'essence d'amande amère.
- les fractions 4 et 5 sont constituées semble-t-il par du crotonylsénevol encore souillé de ces produits plus volatils. Le dosage de soufre effectué sur la fraction 4 donne une valeur 27,74 inférieure à la valeur théorique (28,31); la combinaison ammoniacale, formée avec un rendement de 95,3/100, avait un P.F. 55° - 58° (sur le produit brut).
- les fractions de queue 7, 8, 9 et 10 possédent, comme on le voit un indice de réfraction et un taux de soufre de plus en plus faibles. Les combinaisons ammoniacales que nous avons essayé de préparer à partir d'elles n'ont pu être obtenues à l'état cristallisé (le rendement calculé en les considérant comme crotonylthiourée donnait environ 100/100).

Enfin si nous pouvions considérer ces dernières fractions d'ailleurs de plus en plus jaunes et d'odeur empyreumatique , comme correspondant à des produits de dégradation du crotonylsénevol principal, il était inutile de pousser plus loin la distillation et il restait un résidu (de 10/100 environ). La couleur fortement brune de ce résidu ne nous a pas permis d'en prendre l'indice de réfraction à l'aide de

l'appareil de Féry. Ce n'est que plus tard que nous avons pu le rechercher par usage d'un réfractomètre type Abbe ; avec surprise nous avons trouvé la valeur de 1,540. Le dosage de soufre selon Gadamer a fourni une valeur de 22,1/100.

Les pertes 6,1/100 correspondaient, pensions-nous surtout à une mauvaise condensation des constituants les plus volatils.

x
x x

Nous avons effectué un grand nombre de distillations fractionnées portant sur les divers échantillons d'essences de colza préparées à partir des tourteaux industriels. Les résultats que nous ne rapporterons pas en détail furent toujours voisins des précédents.

Nous obtenions donc toujours :

1° des fractions de tête peu abondantes sauf dans les essences C où elles atteignent 15/100 .

2° une large fraction centrale correspondant au sénevol de SJOLLEMA 50 à 65% du poids de l'essence).

3° des fractions intermédiaires conduisant à des thiourées de P.F. 55°-58°.

4° des fractions de queue à partir desquelles nous n'avons pas réussi tout d'abord à préparer des thiourées cristallisées.

5° un résidu brunâtre, plus ou moins goudronné.

x
x x

Après un séjour de plusieurs semaines à l'obscurité l'une des thiourées préparées avec les fractions de queue fut retrouvée cristallisée. Le P.F. déterminé sur le produit brut donna 43°-44° après un ramollissement commençant vers 38°.

L'interprétation la plus probable de ces données expérimentales paraissait être la suivante : il existe au moins deux sénevols dans l'essence de colza; le premier est très abondant, c'est le crotonylsénevol de SJOLLEMA; le second sénevol - homologue ou isomère - n'existe qu'en faible proportion ; il bout à une température plus élevée et fournit une combinaison ammoniacale de P.F. 42°-43° environ. L'association de ces sénevols fournit des fractions intermédiaires à la

distillation et les mélanges de leurs thiourées ont des P.F. imprécis compris entre 43° et 64°.

Pour vérifier et compléter ces conclusions il fallait obtenir ces deux sénevols à l'état pur. Dans ce but nous avons repris les différentes fractions obtenues précédemment et dont les constituants étaient mal séparés et nous les avons soumises à des distillations à plusieurs tours.

Nous avons laissé de côté pour une étude ultérieure les fractions les plus volatiles et nous vons repris les fractions de coeur pour en extraire le sénevol de SJOLLEMA pur. Finalement après plusieurs distillations on obtient un produit passant à 60°5-61° sous H = 12 mm pur pour analyse.

Pour le second sénevol nous avons opéré de même en partant des différentes fractions de queue précédemment obtenues. Cet isolement était beaucoup moins facile que dans le cas du crotonysénevol: le second sénevol bout a une température nettement plus élevée, il est toujours peu abondant et on le débarrasse difficilement d'une impureté qui le colore en jaune vert. Nous avons pu obtenir finalement un liquide presque incolore, possédant l'odeur des sénevols et une saveur brûlante.

Les résidus de distillation bruns et visqueux ont été mis de côté pour une étude ultérieure.

Etude des deux sénevols isolés.

1° Sénevol de P. Eb.$_{11-12^{mm}}$ 60°5-61°

Caractères physiques Liquide incolore, d'odeur forte, moins agressive cependant que celle de l'essence de moutarde.

Point d'ébullition : Eb $_{754,5}$ 176°-176°5

Densité : $D_{0°}$ 1.0068 $D^{19°5}$: 987,8

Variation de la densité en fonction de la température

$$\frac{dD}{dt} = -0,00095$$

Indice de réfraction: $n_D^{20°} = 1,5232$ $n_D^{14°} = 1,5264$ $n_D^{29°} = 1,5186$

Variation de l'indice de réfraction en fonction de la température

$$\frac{dn_D}{dt} = -0,00052$$

Caractères chimiques.

Ce sénevol se caractérise par une grande stabilité qui le différencie nettement de l'allylsénevol : après 1/2 heures d'ébullition

à reflux ses caractères physiques n'ont pas varié ; de même après une année d'exposition à la lumière solaire, ce sénevol n'a que très légèrement jauni, son indice de réfraction s'est légèrement élevé : 1,5240.

Par contre la décomposition de l'allylsénevol dans les mêmes conditions est très rapide et profonde, cf. KUNZ KRAUSE(1920).

La thiourée correspondante.

La formation de la combinaison ammoniacale du crotonylsénevol se fait de façon aisée en opérant de la façon suivante :

Le sénevol est placé dans un flacon bouchant à l'émeri avec un large excès d'ammoniaque officinale (20 g. de sénevol + 60 g. d'ammoniaque). On agite fréquemment. Après 12 heures de contact à l'obscurité la combinaison s'est faite totalement. Après évaporation à température modérée, les cristaux désséchés dans le vide sont repris à chaud par un mélange de benzène - privé de thiophène - et d'acétate d'éthyle. Après filtration et évaporation à une température voisine de 20°, on sépare de très belles aiguilles blanches qui après séjour prolongé dans l'exsiccateur donnent un P.F.65°5-66°5 (Bloc Maquenne et tube capillaire.)

Les valeurs que nous avons obtenues pour le sénevol et la thiourée sont donc un peu supérieures à celles que donnait SJOLLEMA.

Nous avons effectué plusieurs déterminations du taux d'azote par destruction selon KJELDAHL, mais les résultats centrés autour de la valeur de 21,5 ne nous ont pas fourni d'indication très sûre. Le dosage de soufre à l'état de sulfure d'argent pratiqué selon la méthode de DIETERICH-GADAMER a fourni des valeurs conformes à celles de la théorie.

Enfin nous avons fait exécuter une analyse élémentaire de cette thiourée qui a donné les résultats suivants :

Valeurs trouvées :	C : 46,7	H: 7,79	N : 21,38	S: 23,74 - 23,79
Valeurs calculées :	46,1	6,9	21,53	24,61

Bien que les valeurs ci-dessus ne nous paraissent pas rigoureusement satisfaisantes, nous estimons nous trouver en présence du sénevol et de la thiourée antérieurement décrits par SJOLLEMA (1901).

2° Sénevol de P. Eb.$_{9-10mm}$ 76°-77°

Caractères physiques Liquide incolore d'odeur et de saveur fortes moins agressives que celles du crotonylsénevol dont nous avons indiqué plus haut les propriétés et que nous appelons "crotonylsénevol de SJOLLEMA"

Point d'ébullition : P.Eb.$_{760mm}$ = 193°5 environ (ce sénevol se décompose assez facilement par chauffage à cette température.)

Densité : $D^{0°}$ = 990,5 $D^{20°2}$ = 971,5

Variation de la densité en fonction de la température

$$\frac{dD}{dt} = -0,00094$$

Indice de réfraction:

$n_D^{20°} = 1,5172$ $n_D^{14°3} = 1,5199$ $n_D^{18°7} = 1,5178$ $n_D^{22°3} = 1,5160$

Variation de l'indice de réfraction en fonction de la température

$$\frac{dn_D}{dt} = -0,00049$$

Caractères chimiques.

Ce sénevol paraît moins stable que le "crotonylsénevol de SJOLLEMA".

Thiourée.

Pour préparer la thiourée correspondante nous avons utilisé la même technique que précédemment. Notre nouveau sénevol ne devait pas être à un état de pureté aussi avancé que le crotonylsénevol précédent, car, après addition d'ammoniaque, il s'est formé une coloration jaune vert assez intense que nous avions déjà maintes fois observée dans d'autres circonstances.

Par évaporation de la liqueur aqueuse à une température assez basse, nous avons obtenu des cristaux de premier jet d'aspect très particulier, lamellaires et gras. (P.F. 38°-39°). Pour purifier ces cristaux, jaune vert en épaisseur, nous avons essayé plusieurs procédés dont aucun ne nous a apporté de résultat absolument bon ; il nous a fallu soumettre ces cristaux à une pression prolongée entre feuilles de papier filtre pour séparer la substance huileuse qui les souillait; ensuite les cristaux jaune très pâle ont été dissous dans le benzène et une décoloration par un noir activé a permis d'obtenir un filtrat presque incolore. Par évaporation on a obtenu un résidu cristallin

donnant après séjour dans l'exsiccateur à vide P.F.42°5-43°5.

Cette thiourée a été soumise à des essais comportant dosage d'azote selon KJELDAHL et dosage de soufre selon DIETERICH-GADAMER. Les valeurs obtenues nous ont montré régulièrement un déficit par rapport aux valeurs théoriques correspondant à une crotonylthiourée. Nous avions pratiqué sur le sénevol divers dosages selon les trois méthodes habituelles qui nous avaient fourni des résultats peu homogènes : la méthode gravimétrique indiquait quelquefois un résultat de 100/100 en calculant en crotonylsénevol ; la méthode à l'iode donnait des valeurs non régulières, mais en général conformes aux valeurs théoriques d'un crotonylsénevol ; la méthode à l'argent, dosant le soufre, accusait toujours un déficit.

Nous avions attribué ces divergences a l'existence d'impuretés dont nous craignions de n'avoir pas privé le sénevol et la thiourée. Nous considérions jusqu'alors ce sénevol comme isomère du "crotonylsénevol de SJOLLEMA"

Nous avons fait exécuter une analyse élémentaire sur la thiourée purifiée obtenu en petite quantité et les résultats ont été les suivants :

Trouvé pour la thiourée de PF 42°5-43°5	C: 50,02	H: 8,59	N: 19,61	S: 21,40
			Total :	99,6

Ces valeurs ne sont pas conformes à celles que donne le calcul pour la crotonylthiourée ; par contre elles cadrent assez bien avec celles de son homologue supérieur, de formule

$C_6 H_{12} N_2 S$:	C	H	N	S
crotonylthiourée	46,1	6,9	21,53	24,61
"angélylthiourée"	50,00	8,33	19,44	22,22

Le sénevol serait bien l' "angélylsénevol" soupçonné par JÖRGENSEN (1899), de formule $C_6 H_9 N S$. Mais en raison de l'alourdissement du radical aliphatique non saturé, le nombre des isomères possibles devient très grand. En tenant compte des isoméries cis trans et des isoméries optiques, on arrive, pour les sénevols de formule brute $C_6 H_9 N S$, à la possibilité d'existence de 27 isomères....

On trouve mention d'un pentènylthiocarbimide préparé par HOFMANN (1879) à partir d'amylène, à l'aide de la méthode qu'il avait proposée. Sa constitution ne paraît pas avoir été établie. Ce sénevol

avait un P.Eb. 190° environ, et donnait une thiourée blanche P.F.103°.

En raison du grand nombre des isomères possibles nous n'avons pas pu établir la constitution de ce sénevol (penténylthiocarbimide).

DE DES FRACTIONS DE TETE.

Dans la plupart des distillations effectuées à partir des essences de tourteaux de colza et spécialement à partir des essences C, nous avions observé qu'il passait toujours avant le crotonylsénevol des produits plus volatils, possédant une odeur aromatique qui rappelle celle de l'essence d'amande amère.

La séparation de ces produits volatils était difficile en raison de leur très faible proportion dans les essences. Aussi les fractions de tête que nous avions isolées étaient-elles constituées surtout de crotonylsénevol accompagné de faibles quantités de ces produits.

Les analyses physiques pratiquées sur ces fractions révélaient toujours, par rapport aux caractéristiques du crotonylsénevol, un abaissement de la densité et surtout de l'indice de réfraction, celui ci souvent considérable ($n_D^{20°} = 1,47$; 1,48) (1). Le dosage du soufre effectué selon la méthode de DIETERICH-GADAMER, montrait de même une diminution très sensible de la teneur en cet élément.

Nous avons tenté de séparer, par redistillation des fractions de tête, ces produits volatils dans un état de pureté suffisante pour permettre une analyse élémentaire . S'il ne nous a pas été donné d'atteindre ce but, nous avons réussi néanmoins à concentrer ces produits volatils dans une nouvelle fraction de tête, très pauvre en crotonylsénevol. Malheureusement cette fraction était fort peu abondante.

Sur elle nous avons déterminé les caractéristiques physiques suivantes : $P.Eb._{12} = 42°-44°$ $P.Eb._{760} = 144°-146°$

$D^{0°} = 0,882$ $n_D^{23°} = 1,4375$

La recherche des sénevols par addition de nitrate d'argent en présence d'ammoniaque montre qu'il n'existe qu'une faible proportion de ceux-ci, et que le produit principal ne possède pas de soufre qui puisse être détaché par l'argent.

---

(1) $n_D^{20°}$ du crotonylsénevol 1,5232

Etant donné la présence dans l'essence de moutarde noire de cyanure d'allyle provenant de la désulfuration de l'allylsénevol (WILL et KÖRNER - 1863) au contact du cuivre à chaud, nous pensons qu'il est permis d'attribuer à ces produits volatils une identité et une origine voisines : il s'agirait d'un mélange de nitriles provenant des sénevols de l'essence de colza et particulièrement de cyanure de crotonyle. Si nous n'avons retrouvé que de très faibles quantités de nitrile dans les essences que nous avons préparées, c'est que toutes précautions avaient été prises pour en éviter la formation (voir page 15). D'autre part, d'après des expériences personnelles, nous estimons que le crotonylsénevol est moins sensible à la désulfuration que son isomère inférieur.

Rappelons que lors de l'élimination de l'éther au cours de la préparation de l'essence C, ce sont précisément des nitriles qui doivent s'échapper avec les dernières portions de l'éther et que l'on peut reconnaître par leur odeur particulière.

Si l'on accepte la constitution du crotonylsénevol selon SJOLLEMA, c'est à dire comportant la double liaison terminale - ce qui en fait ne permet pas d'appeler "crotonylsénevol" ce pentényl 1 thiocarbimide - il faut attribuer au nitrile correspondant la formule $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CN$ ou 4-5 pentène nitrile.

On trouve mention d'un pentène 2 nitrile et d'un méthyl - 1 butène - 2 nitrile, tous deux sous formes cis et trans, dont les caractéristiques physiques sont différentes de celles que nous avons trouvées, La faible quantité de notre produit nous a empêché de poursuivre plus avant son étude.

Etude des "résidus de distillation".

Dans toutes les distillations que nous avons opérées, il restait une dernière fraction apparemment non distillable sans décomposition sous la pression réduite de 10mm de mercure. Il s'agissait toujours d'un liquide brun, à odeur complexe. Ce résidu nous apparaissait comme un mélange de produits de décomposition. Nous avons réuni tous les résidus pour obtenir environ 30 g. de substance.

Afin de chasser tout reste de sénevol distillable, le résidu a été soumis à une distillation sous pression réduite à une température allant jusqu'à 100° : à ce moment la distillation s'arrêtait.

Nous avons voulu examiner si ce résidu privé des sénevols précédemment observés contenait encore d'autres produits remarquables. On pouvait effectivement noter la présence de corps sulfurés fournissant du sulfure d'argent par application de la méthode de dosage de DIETERICH-GADAMER. Le taux moyen de soufre établi ainsi se situait vers 8 à 10/100 du résidu brut. Nous avons essayé de voir s'il s'agissait là de petites quantités de sénevols non entraînés par la distillation et avons donc traité une partie du résidu en solution alcoolique par l'ammoniaque. Nous avons eu la chance d'obtenir la formation d'une combinaison avec l'ammoniac cristallisant très facilement en lamelles blanches de P.F. 118°-119° (produit de premier jet).

Devant ce résultat nous avons cherché à préparer cette substance en quantité plus importante. Après des essais infructueux pour éliminer d'abondantes impuretés brunes à odeur repoussante nous avons opéré ainsi :

Le résidu est traité par de l'alcool à 96° qui dissout le sénevol et permet l'éliminer des impuretés. On ajoute de l'ammoniaque officinale ce qui provoque la formation d'un trouble laiteux abondant. Après un contact de 12 heures environ à une douce température, le solvant hydro-alcoolique est évaporé. Il se forme peu à peu des cristaux blancs lamellaires, de P.F.118° environ. Pour les purifier on procède à une série de reprises par l'eau chaude suivies de floculation des impuretés par ébullition. Finalement les cristaux qui se reforment très vite par refroidissement de la solution aqueuse sont essorés et désséchés. On les reprend par le benzène et décolore par un noir activé. Le filtrat, légèrement coloré en jaune, laisse cristalliser par refroidissement et évaporation des lamelles blanches.

Le produit ainsi purifié fond à 133°-134°.

Par recristallisation dans l'alcool et précipitation par l'eau froide on peut encore le purifier et le P.F. passe a 134°-135°. L'analyse élémentaire pratiquée sur ces cristaux donne les résultats suivants :

C: 58,83-58,95 H: 6,95-6,56 N: 15,48-15,85 S: 18,02-18,42

On note par rapport aux thiourées obtenues précédemment une teneur en carbone élevée, une teneur en azote et en soufre abaissée. La teneur en hydrogène est faible. Cette observation s'ajoutant à

celle d'un indice de réfraction très élevé de ces résidus - lorsqu'il a pu être pris -, nous a conduit à estimer que la molécule de cette thiourée doit comporter un noyau aromatique.

Parmi les formules susceptibles de correspondre aux résultats de l'analyse élémentaire figure celle de la phényléthylthiourée dont les valeurs calculées sont les suivantes :

C : 60,00 H : 6,66 N : 15,55 S : 17,77

Cette thiourée a été isolée et étudiée par plusieurs auteurs. GADAMER (1899x) a trouvé le phényléthylsénevol dans les parties aériennes de Nasturtium officinale et celles de Barbaraea praecox. KUNTZE (1907) a isolé ce même sénevol à partir de la zône externe de la racine charnue du navet blanc (Brassica Rapa rapifera Metzger), BERTRAM et WALBAUM (1894) l'ont également identifié dans le réséda. Enfin STAHMANN, LINK et WALKER (1943) l'ont récemment reconnu dans la partie corticale de racines de diverses espèces de Brassica dont B. nigra. A l'état naturel le phényléthylsénevol existe, comme les autres sénevols, sous forme d'hétéroside ; la gluconasturtine du cresson a été étudiée par GADAMER (1899

La combinaison ammoniacale du sénevol fond à 135°-136° (GADAMER), 137° (KUNTZE, BERTRAM et WALBAUM). Notre produit fond à 133°-134°. Après recristallisation obtenue par addition d'eau (30 parties) à une solution de la thiourée (1 partie) dans l'alcool à 96° (20 parties), nous avons obtenu un produit cristallisé de belle apparence fondant à 134°-135°.

Pour caractériser plus sûrement cette thiourée et le sénevol qui lui a donné naissance, il nous a paru nécessaire d'isoler ce dernier.

Nous avons donc essayé de distiller le sénevol contenu dans le résidu des distillations. D'après BRAUN et DEUTSCH (1912) le sénevol distille sous 11mm entre 141° et 144°, mais se décompose facilement par distillation à la pression ordinaire.

La distillation du résidu opérée sous vide nous a permis de séparer effectivement une fraction passant à 147°-148° sous 17mm (cette fraction correspondait environ à 50% du résidu mis en oeuvre).

Malheureusement nous n'avons pu obtenir qu'une petite quantité du sénevol, ce qui nous a empêché de procéder à une purification

convenable. Il s'agit d'un liquide jaune, à odeur forte assez empyreumatique. La saveur est très brûlante et rappelle celle du cresson.

Nous avons obtenu les valeurs suivantes concernant la densité et l'indice de réfraction :

$D^{0°} = 1.083$ $D^{20°} = 1.071$

$N_D^{20°} = 1,5692$

Par combinaison avec l'ammoniaque on obtient facilement la thiourée correspondante sous forme de cristaux blancs qui, purifiés par une série de dissolutions dans l'alcool suivies de précipitations par l'eau distillée froide, ont un P.F. 135°-136°.

Cette thiourée cristallise avec une très grande facilité, circonstance favorable pour son isolement.

x
x x

Connaissant les constituants principaux des essences de tourteaux de colza, il nous était alors possible de tenter leur séparation par distillation fractionnée directement dans un état de pureté suffisante. Le tableau suivant (IX) rend compte d'une opération distillatoire de ce type. La fraction 2 et la fraction 4 correspondent respectivement à du crotonylsénevol et à de l'angélylsénevol presque purs. A partir du résidu il est possible d'extraire du phényléthylsénevol. En reportant les résultats sur un papier millimétré il est possible, d'après la courbe de la distillation, d'établir approximativement la proportion relative des différents constituants. Cette méthode nous sera utile dans l'étude des essences obtenues à partir des graines de colza de variétés pures.

Tableau IX

Distillation fractionnée sous vide d'essence de colza "Linière"

Essence A (61 gr.) + Essence B (32 gr.) = 93 gr. H = 11m/m

N° de la fraction	Point d'ébullition	Poids en gr.	Observations.
1	45° - 58°	11	$n_D^{20°}$ = 1,5125
2	58° - 60°	51,5	$n_D^{20°}$ = 1,5229
3	60° - 69°	13	$n_D^{20°}$ = 1,5203
4	69° - 78°	6,5	$n_D^{20°}$ = 1,5178
Résidu		7	
Pertes		5/100	

On peut estimer, d'après la courbe, qu'il existait dans l'essence étudiée, pour cent grammes, environ :

(75 gr. de crotonylsénevol
) 10 gr. d'angélylsénevol
(4 gr. de phényléthylsénevol

Le reste était constitué de produits volatils ayant plus ou moins échappé à la condensation, dont des nitriles, et de produits de pyrogénation, ou encore de composées mineurs non isolés.

x
x x

Remarques

Les résultats que nous avons obtenus permettent d'interpréter certains faits observés par JÖRGENSEN, STEIN et nous-même.

1°) Caractéristiques physiques des essences de colza.

La densité et l'indice de réfraction des essences de colza subissent de faibles variations autour des valeurs moyennes de D°°= 1,002 et $n_D^{20°}$ = 1,5230. C'est le crotonylsénevol qui impose ses caractéristiques (D°°= 1006,8 $n_D^{20°}$ = 1,5232). Celles-ci sont abaissées

par la présence d'angélylsénveol, de nitriles, de traces d'hydrogène sulfuré, enfin de traces d'éther dans le cas des essences C (voir page 23). Elles subissent au contraire une élévation par la présence de phényléthylsénevol de traces de sulfure de carbone.

2°) Essai chimique des essences de colza.

Puisque l'on n'a pas affaire à un corps pur, mais à un mélange de substances réagissant de façon assez voisine, il est raisonnable de continuer à exprimer les résultats des dosages en crotonylsénevol constituant dominant, quoique le poids moléculaire de ce corps ne représente pas la moyenne du P.M. des sénevols existant dans l'essence.

3°) Variation du point de fusion et de la teneur en azote des thiourées

JÖRGENSEN et STEIN avaient observé que les thiourées obtenues à partir de l'essence de diverses graines et tourteaux de colza présentaient un P.F. très variable - un certain nombre d'entre elles ne purent être obtenues cristallisées dans les conditions habituelles. La teneur en azote déterminée par la méthode de KJELDAHL, fournissait également à JÖRGENSEN des indications variables. Nous pouvons proposer pour ces faits l'interprétation suivante qui a été vérifiée par de multiples expériences.

La thiourée préparée à partir de crotonylsénevol pur donne des cristaux de 1er jet de P.F. 63°-65° environ avec une teneur en azote de 21,5 conforme à la théorie. Que le crotonylsénevol soit souillé d'impuretés, même en petite quantité, le P.F. s'abaisse aux environs de 56°-58°. Le mélange de crotonylsénevol et d'angélylsénevol en proportions variables conduit à des thiourées mélangées dont le P.F. varie fortement : pour de faibles proportions d'angélylsénevol, il peut se situer vers 55°-56° - c'étaient là des valeurs qui nous avaient d'abord fait croire a l'existence d'un isomère de la crotonylthiourée de SJÖLLEMA (voir page 36). Si la proportion d'angélylsénevol s'élève, le P.F. de la thiourée s'abaisse vers 40°. Certains mélanges de ces sénevols fournissent des combinaisons ammoniacales restant "huileuses" et ne cristallisant pas, même après amorçage. En outre s'ajoute la phényléthylthiourée qui apporte une perturbation supplémentaire dans la cristallisation de la thiourée brute.

Rappelons à ce propos que la phényléthylthiourée cristallise avec beaucoup de facilité a partir de ses solutions benzéniques ou alcooliques et spécialement à partir de ses solutions aqueuses par

refroidissement. La crotonylthiourée cristallise assez facilement à partir de ses solutions benzénique et aqueuse. Quant à l'angélylthiourée - et c'est une des raisons de la difficulté de son isolement -, sa cristallisation se fait très lentement et de façon incertaine à partir de sa solution aqueuse. Dans un mélange de crotonylthiourée et d'angélylthiourée, c'est la première qui cristallise, entraînant dans son type de cristallisation en aiguilles l'angélylthiourée qui, à la longue, tendra à reprendre son type de cristallisation en "feuilles de fougères" clivables. A partir d'un mélange des deux thiourées, il nous a été possible toutefois d'obtenir une séparation en profitant de la différence des vitesses de cristallisation dans l'eau à basse température (0° à + 5°).

CONCLUSIONS.

Nous avons préparé, par distillation avec entraînement à la vapeur d'eau dans un alambic spécialement construit pour cet usage, des essences de tourteaux de colza de provenance industrielle.

Nous avons entrepris l'étude de ces essences par la mise en pratique de procédés physiques et chimiques ; l'analyse immédiate de ces essences nous a permis d'établir qu'elles ne contiennent pas un seul, mais trois sénevols différents qui sont :

1° le crotonylsénevol (1), C_4H_7NCS, constituant principal (60 à 80%)

2° un "angélylsénevol" (2), C_5H_9NCS, dont la constitution reste à établir (10% environ)

3° le phényléthylsénevol, C_8H_9NCS (3% environ)

Il est probable que les proportions de ces constituants varient d'une essence à l'autre.

Comme nous l'avons déjà signalé, les études précédentes portaient sur des tourteaux de colza préparés par l'industrie comme sous-produits de l'huilerie. Nous n'avons pas pu vérifier l'origine

---

(1) Ce sénevol posséderait, d'après les recherches de EYKMAN (in SJOLLEMA - 1901) la constitution suivante : $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - NCS$

Ce n'est donc pas à proprement parler le crotonylsénevol, mais le Δ_{3-4} buténylsénevol.

(2) De même nous conserverons ce nom inexact d' "angélylsénevol" quoique cette appellation implique une structure que nous ne sommes pas en mesure de préciser.

botanique des graines qui avaient servi à cette préparation. Les industriels ont en effet l'habitude de traiter ensemble les graines de colza de diverses variétés; presque toujours les graines de navette d'origine également variable sont traitées avec les graines de colza. Il peut même arriver dans certains cas que soient ajoutées à ces graines, un ensemble de semences séparées du blé au cours du vannage et provenant de Crucifères sauvages, dites plantes infestantes, sanve, raphanistre, etc..

Il est donc intéressant de vérifier les résultats précédents à partir de graines de colza d'identité bien déterminée. On pouvait supposer par ailleurs que la composition des essences change suivant les variétés.

Nous n'avons donc apporté jusqu'ici que des renseignements concernant une composition moyenne des tourteaux de colza. Le travail précédent était pourtant indispensable pour nous préparer à une étude plus aisée et plus rapide des essences de graines de colza de variétés pures. Il est inutile d'autre part de souligner l'intérêt pratique qu'il y avait à connaître la composition des essences de tourteaux de provenance industrielle utilisés dans l'alimentation du bétail.

ESSENCES DE GRAINES DE COLZA

Les matières premières dont nous nous sommes servis étaient des graines sélectionnées comme semence. Elles avaient été stockées peu de temps avant leur arrivée au laboratoire et n'avaient pas été traitées par des produits de conservation anticryptogamique. Nous avons pu étudier 6 échantillons de graines de colza appartenant à 5 variétés habituellement cultivées.

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, on distingue généralement les colzas et les navettes en variétés d'hiver et variétés de printemps. Cette distinction est importante aussi bien du point de vue botanique que celui de la pratique agricole.

VARIETES D'HIVER

Colza "Parapluie" Cette variété est cultivée en Normandie depuis longtemps déjà. Actuellement elle peut servir à un double usage: suivant les besoins, on coupe la plante au printemps pour fournir du fourrage aux animaux, ou bien on la laisse achever son développement pour récolter les graines.

La variété "Parapluie" se distingue par la grande taille des plantes dont les siliques retombent au lieu d'être dressées. Cette particularité est avantageuse puisqu'elle permet de diminuer les pertes par écalage lors de la déhiscence des siliques. Elle permet peut-être d'expliquer pourquoi le colza "Parapluie" est l'une des seules variétés qui subsistent du groupe des colzas de France.

Les graines que nous avons utilisées provenaient de la Seine Inférieure. Nous avons déterminé, comme pour les autres variétés, la teneur en huile, par extraction à l'éther sulfurique dans l'appareil de SOXHLET, et la teneur en essence (méthode argentimétrique) teneur en huile 40,8 gr./100 gr. Taux d'essence en crotonylsénevol : 0,19 gr/100 gr.

Colza "nain de Hambourg". Cette variété est également cultivée depuis une époque reculée : on en trouve mention dans le Dictionnaire Universel d'Agriculture de l'abbé ROZIER (1781-1805). La souche actuellement cultivée provient de Hollande. Les plantes sont de taille petite ; on sème assez serré.

Les graines que nous avons utilisées, fournies par les Etablissements Vilmorin, Andrieux et Cie, étaient caractérisées par une teneur en huile de 43,1 gr. et une teneur en essence de 0,13 gr/ 100 gr.

Colza "Lembke". Cette variété est d'origine allemande. C'est à Giessen dans les champs d'expérience attenant au laboratoire de chimie agricole fondé il y a un siècle par Liebig, que cette variété a été sélectionnée en 1933. Pendant la période d'occupation, un producteur de graines de semences du département du Loiret avait envoyé au laboratoire de Mr. E. ANDRE des échantillons de graines de colza, dont un colza dit "Lembkes Mecklemburger". Ces graines se montrèrent si intéressantes que M. E. ANDRE (1946xxx) en souligna les caractères particuliers : leur teneur en huile était élevée, leur teneur en essence faible ; l'huile était d'autre part dépourvue de saveur et d'odeur désagréables.

A la Libération de l'Alsace il a été retrouvé dans cette province une variété de colza dite Lembke d'Alsace qui est aujourd'hui sélectionnée et vendue couramment.

Plus récemment une nouvelle variété issue du Lembke a été améliorée dans la célèbre station de SVALÖF (Suède) sous le nom de Matador.

Nous avons disposé d'un échantillon de colza Lembke Mecklembourg en provenance de la région de Soissons (teneur en huile 45,5 gr. et teneur en essence 0,20 gr./100 gr.). Nous avons disposé également d'une petite quantité de graines de cette même variété provenant des Etablissements Vilmorin, Andrieux et Cie dont les caractéristiques étaient les suivantes : teneur en huile 49,5 gr. et teneur en essence 0,20 gr./100 gr.

VARIETES DE PRINTEMPS.

Colza "Regina Svalöf". La variété Régina a été améliorée par la station de Svalöf.

Les graines qui nous ont servi de matière première nous ont été fournies par les Etablissements Vilmorin, Andrieux et Cie. Teneur en huile 39,9 gr. ,teneur en essence 0,16 gr./100 gr.

Colza "LIHO". Cette variété a été obtenue récemment par un croisement colzaxnavette réalisé à la station d'essai de la Badische Anilin und Soda Fabrik à Limburgerhof. Plante de croissance rapide, pouvant facilement s'intercaler, comme culture dérobée, entre diverses autres cultures, on peut lui demander deux services, de même qu'au colza "Parapluie": le colza "Liho" est susceptible de fournir un fourrage abondant pour le bétail - et c'est là sa principale utilisation - mais il est également assez bon producteur de graines.

Les graines dont nous avons pu disposer provenaient de l'Eure et Loir. Elles avaient une teneur en huile de 37,5 gr. et une teneur en essence de 0,19 gr./100 gr.

I. Obtention des Essences

Nous avons jugé préférable de priver partiellement les graines de leur huile, dans le but :

1°) de concentrer les hétérosides à sénevol dans le tourteau,

2°) de faciliter la décomposition fermentaire de celui-ci,

3°) d'éviter, lors de la distillation, un retard à l'entraînement de l'essence.

4°) de ne pas gaspiller l'huile quelque fois très abondante et de conserver ainsi des matériaux dont l'étude pouvait être intéressante.

STEIN (1902) avait observé que l'essence fournie par les graines totales paraissait absolument identique à celle que l'on peut préparer à partir du tourteau correspondant. Nous avons estimé à notre tour que de séparer l'huile par pression était sans inconvénient pour l'étude des sénevols. Par contre les composés sulfurés volatils signalés par M. E. ANDRE et Mme KOGANE-CHARLES (1948) devaient se retrouver en tout ou partie dans l'huile séparée.

Pour traiter des quantités importantes de graines (50 à 100 kgs. par échantillon), il était nécessaire d'extraire de l'huile par pression de façon semi-industrielle et c'est pourquoi nous avons utilisé une presse hydraulique pouvant presser d'un seul coup 10 à 20 kgs de graines broyées. Il nous a fallu pour cela entreprendre au Laboratoire l'installation d'un atelier d'huilerie de type artisanal.

Broyage.

On a utilisé un broyage à 1 ou 2 tours dans l'aplatisseur bicônique Simon déja utilisé pour les tourteaux (voir page 15)

Pression.

Cette opération a été faite en deux temps :

a) pression à froid permettant de séparer une huile de 1ère pression , dite anciennement huile de froissage, et un tourteau provisoire.
b) après broyage de celui-ci et chauffage à l'étuve à 80°, nouvelle pression, sans addition d'eau à la pâte. On obtenait ainsi une 2ème huile de pression à chaud, et un tourteau définitif que l'on réduisait finalement en poudre. Sa teneur en huile se situait vers 10 à 12 %.

Ainsi de 15 kgs de graines on pouvait séparer environ 5 kgs d'huile, ce qui laissait 9 kgs 5 environ de tourteau ; les pertes lors des broyages étaient minimes, mais plus importantes au cours des pressions.

Dédoublement fermentaire. Nous avons exactement opéré comme pour les tourteaux d'origine industrielle sauf en ce qui concerne la durée de macération. Devant les écheos répétés rencontrés lors des premiers essais où nous utilisions une macération de 5 à 6 heures (préparation de l'essence de colza Hambourg) nous avons dû restreindre cette durée à une demi-heure.

Distillation par entraînement à la vapeur.

Séparation de l'essence produite.

Ces opérations ont été menées exactement comme dans le cas des tourteaux d'origine industrielle (voir page 17).

Résultats.

Les résultats de la préparation des essences de tourteaux de colza obtenus au laboratoire sont consignés dans les tableaux X et XI. Mis à part les résultats concernant la variété "Hambourg", on voit que le rendement est assez satisfaisant. Cela n'a été obtenu, comme nous l'avons dit, qu'en réduisant le plus possible la durée de macération fermentaire faite en présence d'un large excès de myrosinase.

Tableau X

Résultats expérimentaux

Quantité en grammes d'essence obtenue en mettant en oeuvre 5 kgs de tourteaux de colza préparés au laboratoire.

Dénomination du tourteau	Quantité d'essence contenue dans chaque fraction			
	A	B	C	Total
Hambourg	-	1,6	5,0	6,6
Lembke	2,4	7,7	2,5	12,6
Parapluie	1,7	4,0	4,1	9,8
Régina	4,0	5,4	2,4	11,8
Liho	3,2	3,8	3,2	10,2

Tableau XI

Rendement de chaque opération

portant sur 5 kgs de tourteau

Dénomination du tourteau	Quantité d'essence à obtenir (1)	Quantité d'essence obtenue	Rendement réel %
Hambourg	12,0	6,6	55
Lembke	16,0	12,6	78,7
Parapluie	12,5	9,8	78,4
Régina	17,5	11,8	67,3
Liho	14,5	10,2	70,3

(1) Ces rendements théoriques ont été calculés d'après les résultats des dosages selon Dieterich-Gadamer.

La principale cause d'abaissement du rendement réside précisément dans la disparition de l'essence formée lorsque la macération se prolonge. Cette disparition est ici beaucoup plus marquée que dans le cas des tourteaux de colza d'origine industrielle[1]. La différence paraît devoir être rapportée au chauffage assez important qu'avaient subi la plupart de ces derniers ; les ferments qu'ils contiennent avaient dû être en grande partie inactivés.

II. Analyse des essences

A. Essais physiques.

Les essais physiques ont été pratiqués sur les essences de graines de colza de la même manière que dans le cas des essences de tourteaux d'origine industrielle. Les résultats sont rapportés dans le tableau XII.

Les mêmes remarques touchant les essences C peuvent être reprises ici : il a paru préférable de laisser de petites quantités d'éther plutôt que de tenter de chasser celui-ci complètement en perdant avec lui une partie des constituants les plus volatils de l'essence C (nitriles).

Les caractéristiques des fractions C sont toujours de beaucoup les plus basses. Pour une même variété, la fraction A et la fraction B ont des caractéristiques très voisines. Mais les différences observées d'une variété à l'autre correspondent probablement à des différences de composition.

Tableau XII Essai physique des essences de graines de colza

		Hambourg	Tembke	Parapluie	Régina	Liho
Densité des essences 20°	(A)	-	1.001	1.005	1.008	1.006
	(B)	1.003	1.001	1.005	1.010	1.007
	(C)	993	980	967	969	970
Indice de fraction des essences 20° D	(A)	-	1,5232	1,5235	1,5241	1,5248
	(B)	1,5226	1,5233	1,5232	1,5250	1,5244
	(C)	1.5136	1,5095	1,4975	1,5100	1,4996

(1) Si nous n'avons maintenu les macérations fermentaires des tourteaux d'origine industrielle que pendant 1/2 heure, le rendement aurait été probablement très bon.

B. Essais chimiques.

Nous avons appliqué aux échantillons d'essence obtenus les trois dosages pratiqués de façon comparative selon la technique que nous avons présentée (voir page 31). Dans le tableau XIII sont réunis quèlques résultats concernant ces essences. La correspondance entre les résultats des trois dosages malgré les précautions qui ont été prises pour leur application, laisse sensiblement à désirer. Rappelons que sans ces précautions, ils seraient particulièrement aberrants.

Tableau XIII Essai chimique des essences de graines de colza

		Méthode gravimétrique	Méthode argentimétrique	Méthode iodométrique
Régina	A	98,9	94,2	97,8
	B	96,0	93,9	94,2
	C	87,6	84,3	83,8
Lembke (Soissons)	A	94,2	96,0	94,8
	B	94,2	96,2	95,5
	C	88,0	88,2	86,1
Parapluie	A	99,1	98,4	95,4
	B	98,9	99,4	101,3
	C	82	79,5	80,4

De l'ensemble de ces résultats il est difficile de tirer des conclusions formelles. Les essences préparées à partir des graines de colza des différentes variétés étudiées doivent probablement avoir une composition non identique de l'une à l'autre. Il ne semble pas cependant que l'on puisse caractériser chacune des essences par les essais physiques et chimiques qui ont été pratiqués.

Analyse immédiate des essences.

L'expérience antérieurement acquise dans l'étude des essences de tourteaux de colza d'origine industrielle nous a permis de pratiquer immédiatement l'analyse des essences A, B et C par distillation fractionnée. Le dispositif utilisé était le même que précédemment (voir page 37).

Disons aussitôt que dans la grande majorité des cas, ces analyses devaient porter sur des quantités assez faibles d'essence. Il nous a été possible cependant de séparer des fractions correspondant aux divers constituants que nous avions appris à connaître. Les fractions ont été soumises a des essais physiques ($n_D^{20°}$, D°) et chimiques (dosage du soufre, préparation des thiourées avec prise de leur P.F.). De l'ensemble de ces données il était possible de tirer des conclusions sur la composition des essences, qualitativement et même quantitativement avec une certaine approximation, selon la méthode que nous avons décrite page 49 .

Nous exposerons tout d'abord en détail les essais pratiqués sur l'essence de colza Régina Svalöf et les résultats qu'ils nous ont permis d'obtenir.

Tableau XIV

Distillation fractionnée d'essence A de colza Régina

Quantité d'essence mise en oeuvre : 28 gr. H = 15 m/m

N° de la fraction	P. Eb.	Poids	Observations.
1	62°- 64°	3	Légère odeur de nitrile en plus de celle du sénevol
2	64°- 66°	19	Palier net à 65°
3	66°- 72°	3	
4	72°- 79°	1,5	
Résidu coloré		1,5	
Pertes %		0	

Ces différentes fractions sont étudiées. On observe que la fraction n° 2 correspond à du crotonylsénevol presque pur ($n_D^{20°}$ = 1,5228 - Teneur en soufre : 28,0 (calculé 28,13). P.F. de la thiourée : 64°). La fraction n° 4 correspond à la l'angélylsénevol presque pur, également ($n_D^{20°}$ = 1,5173 - Teneur en soufre : 25,3 (pour 25,19). P.F. de la thiourée : 41°). La fraction 1 contient une petite quantité de cyanure de crotonyle qui abaisse l'indice de réfraction du crotonylsénevol à $n_D^{20°}$ = 1,5198. La fraction 3 est un mélange de

de crotonylsénevol et d'angélylsénevol ($n_D^{20°}$ = 1,5200 P.F. de la thiourée : commence vers 46° et se termine vers 55°).

leau XV

Distillation fractionnée d'essence B de colza Régina

Quantité d'essence mise en oeuvre : 41 gr. H = 15 m/m

N° de la fraction	P. Eb.	Poids	Observations
1	47°-63°5	7	Odeur de nitrile ajoutée à celle du sénevol.
2	63°5-68°	26	Palier à 65°
3	68°-72°	0,75	
4	72°-79°	4	
Résidu coloré		3	
Pertes %		0,6	

On fera ici les mêmes observations que pour l'essence A :

fraction 1 : crotonylsénevol accompagné d'un peu de nitriles : $n_D^{20°}$ = 1,5195

fraction 2 : crotonylsénevol impur $n_D^{20°}$ = 1,5223 S : 27,7 %
P.F. de la thiourée : 60° - 63°

fraction 3 : intermédiaire $n_D^{20°}$ = 1,5200

fraction 4 : angélylsénevol impur $n_D^{20°}$ = 1,5175 S : 25,8 %

leau XVI

Distillation fractionnée d'essence C de colza Régina

Quantité d'essence mise en oeuvre : 40 gr. H = 15 m/m

N° de la fraction	P. Eb.	Poids	Observations
1	45°-62°5	5	éther et nitrile accompagnent le crotonylsénevol
2	62°5-66°	19	Palier à 65°
3	66°-72°	5	
4	72°-78°	4	
Résidu coloré		4,5	
Pertes %		6,2	

Fraction 1 : nitrile assez abondant $n_D^{20°}$ = 1,4932

Fraction 2 : crotonylsénevol impur $n_D^{20°}$ = 1,5217 S : 27,80%

Fraction 3 : fraction intermédiaire $n_D^{20°}$ = 1,5202

Fraction 4 : angélylsénevol $n_D^{20°}$ = 1,5175 S : 25,50

Dans les trois résidus de distillation on a pu mettre en évidence du phényléthylsénevol correspondant à environ 50% de ceux-ci

D'après les courbes de distillation on peut établir approximativement la composition suivante de chacune des essences :

Tableau XVII

Essence	Nitriles	Crotonylsénevol	Angélylsénevol	Résidu
A	–	82,0	11	3
B	7,5	68	14	4
C	7,5	57	15	5
Essence totale	5,0	70	13	3 - 4

Enfin, en tenant compte des proportions relatives des fractions A, B, C de l'essence que nous avons préparée (voir tableau X), il est permis de fixer approximativement la composition de l'essence totale de colza Régina Svalöf : pour une quantité totale d'essence obtenue de 11,8 gr. la fraction

A compte pour $\frac{4,0}{11,8} \times 100 = 33,8$

B compte pour $\frac{5,4}{11,8} \times 100 = 45,8$ %

C compte pour $\frac{2,4}{11,8} \times 100 = 20,2$

On a donc par exemple pour le crotonysénevol :

$$(82,0 \times \frac{33,8}{100}) + (68 \times \frac{45,8}{100}) + (57 \times \frac{20,2}{100}) = 70\ \%$$

Un calcul semblable permet de fixer les proportions des autres constituants.

Précisons qu'en réunissant les fractions correspondantes des trois essences A, B et C il nous a été facile d'en retirer, par une nouvelle distillation, le crotonylsénevol et l'angélylsénevol à l'état pur ; nous avons trouvé ceux-ci identiques aux corps que nous avions isolés précédemment et décrits. Il nous a été également facile de préparer la phényléthylthiourée à partir des résidus de distillation ; d'après le rendement obtenu dans ces opérations nous estimons être

près de la vérité en fixant à 50% la proportion de phényléthylsénevol de ces résidus.

On voit donc que dans l'essence de graines de colza Régina Svalöf, le crotonylsénevol domine largement, accompagné des deux autres sénevols en quantité moindre : crotonylsénevol 70, angélylsénevol 13, phényléthylsénevol 3 (total 86). Le poids d'essence manquant (14%) correspond à des produits légers (5%), principalement du cyanure de crotonyle, et aussi à des substances altérées par polymérisation et goudronnage.

x
x x

Nous avons opéré de même pour l'étude des autres essences préparées à partir des graines des variétés étudiées : Lembke, Hambourg, Parapluie, Liho.

Nous avons retrouvé les trois mêmes sénevols dans tous les cas. Cependant le colza Lembke se place tout à fait à part, car son essence contient fort peu d'angélylsénevol. Les résultats de ces distillations et des estimations qu'elles ont permises sont consignés dans le tableau XVIII

eau XVIII

Composition approximative des essences préparées à partir de tourteaux de graines de colza obtenus au laboratoire.

Variété	Nitriles	Crotonyl sénevol	Angélyl sénevol	Phényléthyl sénevol
Lembke	0,7	85	3,9	1
Hambourg	4,0	43	15	3
Parapluie	1,3	67	5,5	6
Régina	5,0	70	13	3
Liho	7,0	61	18	4

Résultats exprimés en grammes de produits pour 100 grammes d'essence.

Indiquons qu'à partir d'un échantillon d'autres graines de colza Lembke, nous avons pu préparer en petite quantité une essence ne contenant pas d'angélylsénevol. Ce résultat confirme celui que nous avons obtenu avec l'autre échantillon de graines de colza Lembke.

La lecture du tableau XVIII montre des différences assez sensibles entre les proportions des constituants des essences que nous avons préparées.

1° les essences les plus riches en crotonylsénevol proviennent des graines des variétés Lembke et Régina Svalöf.

2° l'essence de graines du colza "Parapluie" et davantage encore celle du colza "Lembke" se montrent pauvres en angélylsénevol. Nous avons déjà signalé les caractères particuliers de la graine de colza "Lembke" (voir page 55).

3° l'essence du colza"nain de Hambourg" est la plus pauvre en crotonylsénevol, mais d'autre part cette essence nous a donné un mauvais rendement à la distillation, avec des pertes élevées par "goudronnage".

4° l'essence du colza "Liho" s'est montrée la plus riche en angélylsénevol et paraît être une matière première de choix pour l'étude de ce sénevol.

5° une distinction entre les variétés d'hiver et celles de printemps paraît difficile à établir d'après la composition des essences ; peut-être les dernières sont-elles plus riches en angélylsénevol que les premières.

6° les résultats précédents devront être vérifiés par de nouvelles recherches si l'on veut assurer que les valeurs observées sont bien caractéristiques des diverses variétés et non pas seulement des échantillons de graines que nous avons traités.

ETUDE DES ESSENCES SULFUREES DE NAVETTE

L'étude de l'essence de graines de navette a été conduite de la même manière que celle de l'essence de graines de colza. Nous avons d'abord préparé et étudié des essences de tourteaux d'origine industrielle avant de procéder à une recherche analogue sur l'essence fournie par les graines d'une variété de navette d'hiver couramment cultivée en France, la navette Chicon dite aussi navette quarantaine.

Les tourteaux d'origine industrielle que nous avons utilisés avaient été spécialement préparés à partir de graines de navette sans mélange avec des graines de colza. Cela n'a pu être obtenu que grâce à la compréhension et à l'amabilité d'industriels de l'huilerie et particulièrement de M. Précy[1], que nous tenons à remercier ici. Nous avons disposé de deux échantillons de tourteaux d'origine géographique différente et désignés sous les noms de "Précy"(Loiret) et "Lamoureux" (Ile et Vilaine).

Les graines de navette Chicon nous ont été fournies par les Etablissements ALBERT à Vitré. Ces graines n'avaient subi aucun traîtement anticryptogamique.

Pour simplifier l'exposé des recherches que nous avons faites sur les essences de tourteaux de navette nous présenterons en les groupant :

1°) les résultats obtenus à partir des essences fournies par les tourteaux venus de l'extérieur.

2°) ceux qui ont été obtenus en étudiant l'essence préparée à partir du tourteau fabriqué par nous-même au laboratoire.

A. Préparation des essences de tourteaux de navette

Nous avons utilisé exactement le même mode opératoire que dans le cas des tourteaux de colza : les tourteaux d'origine industrielle ont été directement soumis à la fermentation pendant une durée n'excédant pas 6 heures.

Quant aux graines, elles ont été pressées en deux temps comme l'avaient été les graines de colza (voir page 57). Le tourteau finalement obtenu fut soumis lui aussi à la fermentation pendant une durée

---

(1) Directeur de l'Huilerie du Vivier à Châteaurenard (Loiret)

n'excédant pas 6 heures.

Quant aux graines, elles ont été pressées en deux temps comme l'avaient été les graines de colza (voir page 57). Le tourteau finalement obtenu fut soumis lui aussi à la fermentation pendant une durée restreinte à 1/2 heure.

Les résultats de la préparation des essences sont consignés dans les tableaux XIX et XX.

Tableau XIX

Résultats expérimentaux

Préparation des essences de tourteaux de graines de navette. Quantité d'essence en grammes obtenue en mettant en oeuvre 5 kgs. de tourteau.

Dénomination du tourteau	Quantité d'essence obtenue dans les fractions			
	A	B	C	Total
Précy	12,5	6	7	25,5
Lamoureux	12	7,2	4	23,2
Chicon	3,6	10,2	3,3	17,1

Tableau XX

Rendement de chaque opération portant sur 5 kgs de tourteau.

Dénomination du tourteau	Quantité d'essence à obtenir (1)	Quantité d'essence obtenue	Rendement réel %
Précy	26	25,5	98,0
Lamoureux	25	23,2	92,8
Chicon	26,5	17,1	64,5

(1) calculé d'après le dosage pratiqué selon la méthode DIETERICH-GADAMER.

Discussion des résultats.

Pour expliquer les différences entre le rendement pratique et le rendement théorique, on peut proposer les mêmes interprétations que pour le colza (voir à ce sujet pages 20 et suivantes). Il semble également ici que l'abaissement du rendement pratique observé dans le cas de la navette Chicon, soit principalement dû à la destruction partielle de l'essence durant la macération fermentaire selon un mécanisme non éclairci, probablement de nature diastasique.

Le tourteau "Précy" provenait d'une pâte de graines fortement chauffée à sec avant d'être soumise à la pression. La poudre de ce tourteau mise au contact de l'eau ne fermentait pas spontanément, les diastases ayant été inactivées. Pour obtenir le dégagement de l'essence, il nous a été nécessaire d'ajouter de la myrosinase sous forme de graines de moutarde blanche pulvérisées. Le rendement en essence fut alors excellent.

Par contre le rendement en essence est assez faible dans le cas de la navette Chicon. Or nous avions nous-même préparé le tourteau au laboratoire et la température atteinte par la pâte de graines broyées n'a pas dépassé 70°-80°. Mis au contact de l'eau le tourteau pulvérisé fermentait spontanément.

On peut donc conclure en première approximation qu'il existe dans les graines fraîches de navette une diastase détruisant les sénevols ; cette diastase ferait défaut dans les graines de moutarde blanche.

B. Analyse des essences

1° Essais physiques

Nous avons déterminé la densité et l'indice de réfraction des différentes essences obtenues. Il n'a pas été trouvé d'activité optique (voir tableau XXI)

Tableau XXI Caractéristiques physiques des essences de tourteaux de navette

		Précy	Lamoureux	Chicon
Densité des essences	A	1.000	1.006	1.009
	B	1.000	1.010	1.008
	C	974	969	985
Indice de réfraction des essences	A	1,5228	1,5233	1,5233
	B	1,5227	1,5231	1,5222
	C	1,5164	1,5139	1,5052

Nous avons indiqué, à propos de la préparation des essences C de colza qu'il était préférable de ne point chasser aussi complètement que possible les derniers restes d'éther pour éviter de perdre une

partie des produits très volatils entrant dans la composition des essences. La même remarque est valable pour les essences C de navette

2° Essais chimiques (voir tableau XXII)

Tableau XXII

Essai chimique des essences de tourteaux de navette

		Méthode		
		gravimétrique	argentimétrique	iodométrique
Précy	A	100,0	97,9	100,1
	B	98,0	96,6	93,3
	C	92,4	89,9	89,8
Chicon	A	98,6	97,1	94,0
	B	96,9	96,2	100,4
	C	84,0	81,6	85,0

Nous avons appliqué les trois méthodes de dosage selon le mode opératoire exposé précédemment (voir page 31). Ici encore la concordance entre les résultats fournis par les trois méthodes de dosage est mauvaise ; les valeurs obtenues laissent supposer que la composition des essences de navette n'a pas la même homogénéité que celle de l'essence de graine de moutarde noire.

ANALYSE IMMEDIATE DES ESSENCES DE TOURTEAUX DE NAVETTE

Nous avons suivi la même méthode de recherche que dans le cas des essences de colza : essai de séparation des divers constituants des thiourées brutes par cristallisation fractionnée, puis distillation fractionnée des essences.

I. Essai d'analyse immédiate des combinaisons ammoniacales brutes.

Nous avons effectué ces essais sur l'essence de navette "Précy". Pour préparer la combinaison ammoniacale brute, nous avons opéré comme dans le cas de l'essence de colza : c'est à dire par addition d'un

très large excès de solution aqueuse concentrée d'ammoniac à la solution alcoolique d'essence ; après 12 heures de contact on évaporait au bain-marie, puis soumettait à l'action du vide. Les rendements de préparation ont varié de 92 à 98%. Le point de fusion de la thiouree brute obtenue était de 55°-59°.

Nous avons essayé de séparer les différents constituants éventuels par cristallisation et dissolution fractionnées selon les techniques déjà signalées à propos des essences de colza (voir page 34), c'est à dire utilisant comme solvants le benzène et l'eau. Il nous a été facile de séparer 1°) des cristaux blancs en aiguilles de P.F. 63°-64° qui après recristallisation fondaient à 64°-65°. 2°) en petite quantité des cristaux moins beaux de P.F. moins élevé et d'ailleurs peu net (55°-60°) et un résidu visqueux jaune.

Les cristaux de P.F. 64°-65° sont de la crotonylthiourée identique à celle que l'on peut préparer a partir de l'essence de colza.

La facilité avec laquelle nous pouvions séparer ces cristaux en abondance, laissait prévoir que l'essence de navette a une composition beaucoup plus homogène que les essences de colza.

II. Essai de séparation des constituants des essences de navette par distillation fractionnée.

En possession des premiers résultats fournis par la méthode de cristallisation fractionnée des thiourées brutes et surtout instruit par les études précédentes sur les essences de colza, nous avons entrepris l'analyse des essences de navette en appliquant la méthode de distillation fractionnée que nous avions déjà employée (voir page 37).

Nous pensons qu'il est inutile de rapporter en détail ici toutes les distillations fractionnées effectuées sur les essences A, B et C de chaque tourteau ainsi que les épreuves analytiques auxquelles nous avons soumis les fractions. Comme on peut le voir par les tableaux XXIII, XXIV et XXV, qui indiquent la marche des distillations pour la navette Chicon,la composition de l'essence est très homogène.

Tableaux XXIII - XXIV - XXV

Distillation d'essence de navette Chicon

Essence A. Quantité d'essence mise en oeuvre 16 gr. H = 15 mm

N° de la fraction	P. Eb.	Poids	Observations
1	60° - 63°	0,25	$n_D^{20°}$ = 1,5220
2	63° - 65°5	15	Palier 1,5224
Résidu coloré		0,25	
Pertes %		3	

Essence B Quantité d'essence mise en oeuvre 47,5 gr. H = 13-14 mm

N° de la fraction	P. Eb.	Poids	Observations
1	30° - 62°5	7	$n_D^{20°}$ = 1,5086
2	62°5 - 64°5	36	Palier très net 1,5232
3	64° - 75°	2,25	1,5214
Résidu coloré		1	
Pertes %		3	

Essence C Quantité d'essence mise en oeuvre 12 gr. H = 15 mm

N° de la fraction	P. Eb.	Poids	Observations
1	42° - 60°	2	$n_D^{20°}$ = 1,4360
2	61° - 64°	1	1,5027
3	64° - 64°5	7,50	Palier 1,5220
Résidu coloré		1	
Pertes %		4	

On peut séparer d'emblée une fraction centrale très importante (87% dans l'essence A, 76% dans l'essence B) qui correspond à du crotonyl-sénevol presque pur. Une petite fraction de queue, très peu abondante

correspond à un mélange de crotonylsénevol et d'angélylsénevol (essence B - fraction 3). Dans l'essence C on peut mettre en évidence l'existence de produits volatils, parmi lesquels existent probablement des nitriles (fraction 1). Des résidus de distillation peut être extrait du phényléthylsénevol mis en évidence par formation de la thiourée correspondante.

La distillation des essences du tourteau "Lamoureux" conduit à des résultats analogues. Celle des essences du tourteau "Précy" nous a permis de séparer des quantités un peu supérieures d'angélylsénevol.

Le tableau XXVI rend compte de la distillation d'un mélange d'essences A et B de tourteau "Précy".

Tableau XXVI

Distillation fractionnée d'essence de tourteau de navette "Précy"

Quantité d'essence mise en oeuvre : A : 25 gr. + B : 25 gr.= 50 gr.
H = 17-18 m/m

N° de la fraction	P. Eb.	Poids	Observations
1	63° - 66°5	3	
2	66°5 - 68°5 69°	41	Palier très net.
3	69° - 77°	4,5	
Résidu coloré		1	
Pertes %		0,5	

La fraction 2 ($n_D^{20°}$ = 1,5226) est constituée par du crotonylsénevol presque pur, donnant une thiourée de P.F. 63°-65°. La fraction 3 représente un mélange de crotonylsénevol et de son homologue supérieur, celui-ci en petite proportion ($n_D^{20°}$ = 1,5214); la thiourée brute fondait vers 41°-44°.

Dans tous les cas c'est donc le crotonylsénevol que l'on retrouve régulièrement en abondance. Les thiourées obtenues ont un P.F. 64°-65° (produit de 1er jet), 65°-66° (après recristallisation dans le benzène).

Il est difficile, par contre, de mettre nettement en évidence l'angélylsénevol en raison de sa faible concentration dans les essences;

on peut néanmoins conclure à sa présence par les observations suivantes : élévation du point d'ébullition, en fin de distillation, abaissement de l'indice de réfraction et de la teneur en soufre des dernières fractions : abaissement du P.F. des thiourées correspondantes aux environs de 44°-48°. La proportion de l'angélylsénevol est inférieure à 5% de l'essence.

De même il existe de faibles quantités de phényléthylsénevol dans les différentes essences.

Enfin dans les fractions de tête passent des produits volatils, parmi lesquels se trouve probablement le pentényl-nitrile déjà signalé.

x
x x

Le crotonylsénevol de l'essence de navette est identique au produit que nous avons obtenu à partir des essences de colza (P.Eb. 175°5-176°5, $n_D^{20°} = 1,5233$; P.F. de la thiourée 65°-66°). Cette thiourée, mélangée à celle qui provient du crotonylsénevol du colza ne conduit à aucun abaissement de P.F.

En appliquant la méthode d'analyse que nous avions utilisée pour les essences de colza, nous avons pu fixer approximativement les proportions des constituants des essences de navette (Tableau XXVII)

Tableau XXVII

Composition approximative des essences de tourteaux de navette.

Dénomination du tourteau	Nitrile	Crotonyl sénevol	Angélyl sénevol	Phényléthyl sénevol
Précy	2	91	3	1
Lamoureux	2,3	84	1 à 2	3
Chicon	4	89,5	?	2

Comme on peut le voir par ce tableau les résultats sont homogènes : les essences de tourteaux de graines de navette que nous avons eu entre les mains contenaient surtout du crotonylsénevol et des quantités très faibles des deux autres sénevols que l'on trouve en proportion beaucoup plus forte dans les essences de colza.

Conclusions.

Nous avons préparé de l'essence à partir de deux tourteaux de navette d'origine industrielle ainsi qu'à partir d'un tourteau obtenu en pressant au laboratoire des graines de navette d'origine connue.

La concordance entre les résultats obtenus en appliquant les trois méthodes de dosage (argentimétrique, iodométrique, gravimétrique) n'est pas particulièrement satisfaisante.

Par distillation fractionnee des essences de navette, il est facile de séparer le crotonylsénevol identique à celui qui existe dans l'essence de graines de colza. Ce sénevol se trouve ici en proportions nettement plus abondantes que dans la plupart des essences de colza étudiées ; il est accompagné d'angélylsénevol et de phényléthylsénevol en quantités toujours faibles.

Les proportions de ces trois sénévols sont à peu près les mêmes dans les trois essences de navette étudiées : par contre on avait observé des différences importantes en comparant la composition des essences obtenues à partir des diverses variétés culturales de colza (voir Tableau XVIII).

Nous croyons devoir insister sur le fait que la composition de l'essence de colza Lembke est très voisine de celle des essences de navette que nous avons préparées. D'autre part, l'huile des graines de colza Lembke ressemble beaucoup à l'huile de graines de navette, au moins pas ses caractères organoleptiques. L'une et l'autre sont dépourvues d'amertume et leur odeur d"huile de Crucifères" est si faible qu'il est possible de les consommer sans faire intervenir aucune opération de raffinage, ce qui est impossible pour l'huile des autres variétés.

Nous verrons plus loin (voir page 84) quelle explication on peut proposer pour relier ces faits : la parenté biochimique constatée entre les essences et les huiles des graines de colza Lembke et celles des graines de navette pourrait être en rapport avec les relations génétiques que l'on connaît maintenant entre ces espèces.

x
x x

Nous tenons tout d'abord à présenter d'autres résultats obtenus dans une étude portant sur les essences de moutardes : Brassica juncea et B. nigra, étude qui nous a permis de faire des constatations semblables

ETUDE DES ESSENCES SULFUREES DE GRAINES DE MOUTARDE JUNCIFORME.

La moutarde junciforme fut semble-t-il l'occasion de confusions fréquentes avec le Brassica nigra (moutarde noire) (E. ANDRE 1949 et 1949[x]).

Pour distinguer l'une de l'autre les deux sortes de graines qui se ressemblent assez, le meilleur moyen semble être de procéder à la culture (voir page 6).

C'est probablement à cause de cette confusion que l'essence du B. juncea a été peu étudiée par les chimistes.

BIRKENWALD (1890) trouva dans une essence de moutarde de Sarepta du sulfure de carbone en quantité telle (40/100) qu'il pensa à une falsification.

Il faut attendre 1910 pour obtenir une première étude de l'essence de moutarde brune. Les Usines de SCHIMMEL et Cie de Miltitz près de Leipzig, préparaient de l'essence de moutarde noire. Un lot de moutarde d'origine indienne donna "une essence de moutarde anormale", de densité inférieure à celle de l'eau et de point d'ébullition élevé.

L'analyse faite par distillation fractionnée permit aux auteurs de séparer une fraction de tête constituée de sulfure d'allylè et de cyanure d'allyle et une fraction de queue représentée par un mélange d'allylsénevol et surtout de crotonylsénevol.

L'essence de ces graines de moutarde apparaissait donc comme étant un mélange d'essence de moutarde noire et d'essence de navette.

Une seconde étude de graines de B.juncea d'une autre origine, étiquetées "graines de moutarde de Sarepta roumaines", fut faite par H. SCHMALFUSS et P. MÜLLER (1944) Ils trouvèrent dans l'essence presque uniquement de l'allylsénevol et par une conclusion trop hâtive mirent en doute les résultats avancés par les chimistes de Schimmel.

D'autre part des essais nombreux faits depuis 1941 au laboratoire des Oléagineux Métropolitains ont montré à M. E. ANDRE et à ses élèves que, suivant les échantillons de moutarde brune, l'essence obtenue se rapproche soit du type décrit par les chimistes de SCHIMMEL, soit de celui auquel appartenait la moutarde de SCHMALFUSS et MÜLLER.

Nous avons essayé de retrouver ces deux types d'essence en traitant des graines de moutarde junciforme.

Matières premières.

Nous avons utilisé deux échantillons de graines de Brassica juncea. L'une a été fournie par les Etablissements Dessaux à Orléans sous le nom de "moutarde noire du Loiret" (teneur en huile : 35,5 gr. teneur en essence exprimée en allylsénevol : 0,78 gr./100). L'autre échantillon était étiqueté "moutarde noire" et vendu par les Etablissements Vilmorin, Andrieux et Cie (teneur en huile 36,2 gr. teneur en essence exprimée en allylsénevol 0,81 gr). La culture de cette moutarde nous a montré qu'il s'agit en fait d'une variété du B. juncea et non pas de moutarde noire proprement dite, B. nigra.

Afin de pouvoir comparer les deux essences préparées à partir de ces graines de moutarde junciforme avec l'essence de moutarde noire nous avons été conduit à préparer cette essence à partir de graines appartenant effectivement au B. nigra - ce qui a été vérifié par la culture. Ces graines provenant d'Alsace étaient caractérisées par une teneur en huile de 31,7 gr. et une teneur en essence de 1,10 gr. d'allylsénevol /100.

Préparation des essences de moutarde.

Nous n'insisterons pas sur les détails de la préparation, en tous points semblable à celle des essences de graines de colza (voir page 16)

Les résultats sont réunis dans les tableaux XXVIII et XXIX. Les rendements de préparation sont variables ; celui qui concerne la moutarde d'Alsace est assez bas.

bleau XXVIII

Résultat de la préparation des essences de graines de moutarde.

Quantités d'essence en grammes obtenues en mettant en oeuvre 5 kg. du tourteau préparé au laboratoire

	Quantité d'essence obtenue dans chaque fraction			
	A	B	C	Total
Moutarde noire d'Alsace	32,1	4,8	7,5	44,4
Moutarde noire du Loiret	25,5	6,4	6,4	38,3
Moutarde noire Vilmorin	25,8	5,3	6,7	37,8

leau XXIX

Rendement de chaque opération

Origine-nature du tourteau	Quantité d'essence à obtenir (1)	Quantité pratiquement obtenue	Rendement réel %
Moutarde noire d'Alsace	69	44,4	64,3
Moutarde noire du Loiret	46	38,3	83,2
Moutarde noire Vilmorin	53,5	37,8	70,6

1 Ces rendements théoriques ont été calculés d'après les résultats des dosages selon Dieterich-Gadamer.

Nous pensons que l'explication de la différence entre le rendement théorique et le rendement réel tient surtout dans la destruction de l'essence au cours des macérations fermentaires (voir page 21)

Etude des essences

A. Analyse physique et chimique

Les essences A, B et C de chaque échantillon de graines de moutarde ont été soumis à la série habituelle d'examens physiques et chimiques, selon la technique utilisée déja pour les essences de colza (voir tableaux XXX et XXXI).

eau XXX Caractéristiques physiques des essences de graines de moutarde

		Moutarde noire Alsace	Moutarde noire du Loiret	Moutarde noire Vilmorin
Densité des essences	A	1.043	1.040	1.038
	B	1.041	1.038	1.041
	C	1.016	1.001	1.031
Indice de réfraction des essences	A	1,5312	1,5304	1,5296
	B	1,5316	1,5287	1,5287
	C	1,5147	1,5097	1,5204

Tableau XXXI

Dosage des sénevols dans les essences de moutarde.
Résultats exprimés en allylsénevol (gr./ 100 gr.)

Nature de l'essence		Méthode		
		Gravimétrique	Argentimétrique	Iodométrique
Alsace	A	96,8	96,5	96,8
	B	93,0	94,4	93,9
	C	88,6	86,2	86,2
Loiret	A	96,3	95,3	96,6
	B	92,4	91,0	90,7
	C	82,4	78,5	78,5
Vilmorin	A	95,1	94,5	94,1
	B	95,3	92,9	94,4
	C	85,4	86,5	88,7

On observe entre les résultats des analyses chimiques une concordance excellente pour l'essence de moutarde noire d'Alsace et relativement bonne pour les autres essences.

On peut dès maintenant en conclure que ces essences possèdent une composition homogène qui s'oppose à la composition complexe que nous avions observée dans le cas des essences de colza.

B. Analyse immédiate par distillation fractionnée.

En utilisant le même appareillage et la même méthode que précédemment (voir pages 37 & suiv.), nous avons soumis ces essences à la distillation fractionnée sous vide.

Essence de moutarde noire d'Alsace.

Pour les trois essences A, B et C, il nous a été impossible d'isoler d'autre sénévol que l'allylsénevol, distillant à 41°5-42°, sous 10-11 m/m ($n_D^{20°}$ = 1,5300); l'allylthiourée obtenue avait un P.F. 70°-71°.

Dans l'essence C une fraction de tête peu importante faisait supposer l'existence de petites quantités de produits volatils parmi lesquels le cyanure d'allyle doit dominer.

Essence de moutarde noire du Loiret.

Les tableaux XXXII, XXXIII et XXXIV rendent compte de la distillation des 3 essences de la moutarde noire du Loiret.

Tableau XXXII

Distillation fractionnée d'essence de "Moutarde noire du Loiret".

Essence A. Quantité d'essence mise en oeuvre 25 gr. H = 10-11 m/m

N° de la fraction	P. Eb.	Poids	Observations
1	41°5 - 43°	45	$n_D^{20°}$ 1,5298
2	43° - 53°	1,75	1,5202
Résidu coloré		1	
Pertes %		4,5	

Tableau XXXIII

Essence B. Quantité d'essence mise en oeuvre : 30 gr. H = 11-12 m/m

N° de la fraction	P. Eb.	Poids	Observations
1	41° - 42°	25	$n_D^{20°}$ = 1,5292
2	42° - 51°	2	1,5154
Résidu coloré		2	
Pertes %		3,3	

Tableau XXXIV

Essence C Quantité d'essence mise en oeuvre : 20 gr. H = 11-12 m/m

N° de la fraction	P. Eb.	Poids	Observations
1	36° - 41°	3,5	$n_D^{20°}$ = 1,5075
2	41° - 42°	9	1,5295
3	42° - 45°	1	
Résidu coloré		3	
Pertes %		15,5	

On notera que s'il est facile de retrouver dans ces trois essences l'allylsénevol qui domine de loin les autres constituants, ceux-ci sont difficiles à caractériser en raison de leur faible concentration. D'après les indices de réfraction et les dosages de soufre, il est

ermis de penser que du crotonysénevol existe dans ces essences à une oncentration de l'ordre de 2/100.

ssence de Moutarde noire Vilmorin.

Les analyses effectuées sur les essences de cette moutarde onduisent à des résultats analogues : l'allylsénevol est le constituant majeur, mais il est accompagné d'autres corps, parmi lesquels oit exister le crotonysénevol, en quantité minime.

Des résidus de distillation des essences de graines de moutarde étudiées, il nous a été impossible de séparer du phényléthylsénevol.

L'essence de graines de moutarde noire (Brassica nigra) ne ontient donc qu'un seul sénevol l'allylsénevol, à une concentration ort élevée (96-97% dans l'essence A - qui correspond à 72% de l'essence totale. Cette proportion s'abaisse dans l'essence C à cause e la présence de produits volatils (cyanure d'allyle, éther venant e la préparation) et de produits de décomposition par pyrogénation.

Cette composition de l'essence de moutarde est très spéciale : il n'existe qu'un seul hétéroside à sénevol dans les graines et d'autre part celle-ci contiennent peu ou pas de composés sulfurés volatils préformés. (E. ANDRE et Mme KOGANE-CHARLES 1944). Cette circonstance tout à fait particulière a été à la base de la mise au point des méthodes de dosage des sénevols.

Il ne nous a pas été possible par contre de préciser la composition des essences des deux moutardes B. juncea étudiées. On peut assurer cependant qu'elles contiennent de 90 à 92/100 d'allylsénevol, accompagné d'un peu d'autres sénevols, probablement de crotonylsénevol. Comme l'essence de moutarde noire, elles sont dépourvues de phényléthylsénevol.

Conclusion.

1. Nous avons préparé des essences de moutarde junciforme en partant de deux échantillons : moutarde noire du Loiret et moutarde noire Vilmorin.

Nous espérions trouver dans ces essences les deux constituants qu'avaient signalés les chimistes de Schimmel, le crotonylsénevol et l'allylsénevol qui sont respectivement caractéristiques de l'essence

e navette et celle de la moutarde noire, géniteurs de B.juncea (voir page 7)

Nous n'avons en fait retrouvé avec certitude que l'allylsénevol qui est le produit dominant (90 - 92%), accompagné probablement d'un peu de crotonylsénevol que nous n'avons pas pu mettre nettement en évidence. On peut estimer que les 2 moutardes utilisées appartiennent au type qu'avait déjà étudié SCHMALFUSS et non à celui des chimistes de Schimmel.

2. Puisque les essences de graines de "moutarde noire du noiret" et de "moutarde noire Vilmorin" sont toutes les deux constituées presque uniquement d'allylsénevol, il est permis de signaler que leur substitution aux graines de moutarde véritable (B. nigra) est possible pour les applications pharmaceutiques et alimentaires. Cette remarque n'est probablement pas valable pour toutes les variétés de Brassica juncea.

ETUDE DE L'ESSENCE SULFUREE DE GRAINES DE CHOU.

Après l'étude des essences de graines de colza, de navette et de moutardes, il nous semblait intéressant d'entreprendre l'étude de l'essence de graines de chou: on estime, en effet que le Brassica oleracea est l'un des ancêtres du colza, l'autre étant la navette . Nous pouvions espérer trouver à l'essence de chou une composition ayant une grande analogie avec celle de l'essence de colza : peut-être l'angélylsénevol présent dans cette dernière est-il une caractéristique chimique héritée de l'ancêtre chou.

Malheureusement il est difficile de faire un choix parmi les très nombreuses variétés du B. oleracea et, obligé d'autre part de préparer de l'essence à partir de quantités importantes de graines (50 kgs), nous avons fait porter notre étude sur les graines d'un chou fourrager dit chou cavalier, que nous nous sommes facilement procurées.

Nous avons utilisé des graines de chou cavalier fournies par la Maison Truffaut (teneur en huile 35,9 gr./100 teneur en essence, calculée d'après le dosage de Dieterich-Gadamer et exprimé en allylsénevol, 0.41 gr./100 gr.)

A. Préparation de l'essence de graine de chou.

Nous ne rappellerons pas ici les différentes opérations nécessaires pour obtenir l'essence, identiques à celles que nous avions déjà faites (voir page 16).

Les résultats de la préparation de l'essence de chou sont consignés dans le tableau XXXV .

Tableau XXXV

Résultats expérimentaux et rendement de la préparation d'essence de graines de chou cavalier.

Quantité d'essence obtenue dans chaque fraction				Quantité d'essence à obtenir (1)	Rendement réel %
A	B	C	Total		
7,1	4	5,2	16,3	28,1	58

Quantité d'essence en grammes obtenues en mettant en oeuvre 5 kgs de tourteau obtenu au laboratoire.

(1) Ce rendement théorique a été calculé d'après le résultat du dosage argentimétrique selon Dieterich-Gadamer (résultat exprimé en allylsénevol).

On peut noter que le rendement pratique diffère assez sensiblement du rendement théorique.

Nous avons supposé qu'ici deux explications, qui avaient été avancées dans le cas du colza (voir page 20), sont particulièrement à retenir :

1° destruction partielle de l'essence durant la macération fermentaire, selon un mécanisme diastasique ;

2° abondance de produits sulfurés volatils qui troublent les dosages et par contre échappent à la condensation lors de la préparation de l'essence. Nous avons précisément noté que la poudre de graines de chou dégage une "odeur de chou" très marquée, odeur que l'on ne retrouve pas du tout dans le cas des graines de moutarde.

B. Etude de l'essence

Nous avons soumis les trois essences A, B et C aux examens physiques habituels.

Les résultats sont reproduits dans le tableau XXXVI .

Tableau XXXVI

Caractéristiques physiques de l'essence de graines de chou.

Fraction	D°°	$n_D^{20°}$
A	1.044	1,5313
B	1.040	1,5295
C	971	1,4870

Comme on le voit l'essence du chou que nous avons eu entre les mains présente des caractères physiques la rapprochant beaucoup de l'essence de moutarde noire.

Essai de séparation des constituants de l'essence de chou-cavalier par distillation fractionnée.

Nous avons aussitôt soumis les trois essences A, B, C à la distillation fractionnée selon la technique déjà maintes fois utilisée.

Des trois essences il est aisé de séparer une fraction importante (environ 84% de l'essence A - 66% de l'essence B) constituée par de l'allylsénevol caractérisé par son P. Eb.10 41°-42°, son indice de réfraction élevé $n_D^{20°}$ 1,5308, sa teneur en soufre de 32,3% et le P.F. de la thiourée correspondante : 69°-70° sur le produit de premier jet.

A côté de l'allylsénevol existent en petite quantité d'autres sénevols de P.M. plus élevé parmi lesquels nous supposons l'existence de crotonylsénevol et d'angélylsénevol en raison des résultats obtenus dans les analyses physiques et chimiques.

Des résidus de distillation il a été impossible de séparer du phényléthylsénevol.

Conclusion

Nous avons préparé de l'essence de graines d'un chou cavalier. Elle est constituée principalement d'allylsénevol, qu'accompagnent probablement des sénévols homologues supérieurs, en petite quantité.

SOMMAIRE ET CONCLUSIONS

L'étude des essences sulfurées de graines de Crucifère à huile a été entreprise avec un appareillage technique particulier comprenant notamment un alambic en aluminium construit selon les indications de M. E. ANDRE.

Pour obtenir des quantités d'essence assez importantes il a été nécessaire de partir tout d'abord de tourteaux d'origine industrielle, puis de tourteaux préparés au laboratoire à partir de graines d'identité connue. Pour atteindre ce résultat nous avons dû installer une petite huilerie de type artisanal travaillant avec une presse hydraulique qui permet de presser 20 kgs de graines en une seule opération.

II. Les résultats des analyses physiques et chimiques des essences de colza préparées à partir des tourteaux fournis par l'industrie permettent d'affirmer que celles-ci ont une composition complexe et non constante (E. ANDRE et P. DELAVEAU (1949 et 1950). Cette conclusion s'est trouvée nettement vérifiée par la suite de nos recherches.

En effet par des distillations fractionnées sous pression réduite, il a été possible de séparer de nos essences de colza trois sénevols :

- le "crotonylsénevol", déjà décrit par SJOLLEMA
- un "angélylsénevol" dont l'existence avait été soupçonnée par JORGENSEN
- le phényléthylsénevol dont la présence a échappé jusque là à tous les auteurs qui avaient antérieurement étudié ces essences.

Ce dernier sénevol est très peu abondant. C'est au contraire le "crotonylsénevol" qui domine toujours largement et impose ses caractéristiques aux essences de colza.

L'étude des essences obtenues par nous-même à partir de tourteaux de graines de colza d'identité connue (variétés culturales) montre que les proportions de ces trois sénevols varient considérablement d'une essence à l'autre : le crotonylsénevol compte pour 85/100 de l'essence de colza Lembke tandis que cette proportion s'abaisse à 43/100 dans celle du colza "nain de Hambourg". L'angélylsénevol se retrouve assez largement dans les essences des colzas "Liho", "nain de Hambourg" et "Régina Svalöf" ; par contre les essences

des colzas "Lembke" et "Parapluie" en sont pauvres (5% et moins).

Le phényléthylsénevol se retrouve régulièrement dans ces essences à des concentrations faibles (5% environ) que nous n'avons pu estimer que de façon très approximative.

II. Une étude parallèle a été effectuée sur des tourteaux de graines de navette provenant soit d'une fabrication industrielle, soit de la pression au laboratoire de graines d'une variété culturale connue. Les uns et les autres ont fourni des essences de grande homogénéité où le crotonylsénevol domine très largement (85 à 90%); celui-ci est accompagné de petites quantités d'angélylsénevol, ne dépassant pas 5%, et d'un peu de phényléthylsénevol (moins de 5%).

La composition de ces essences de graines de navette est si homogène et si constante que, malgré le peu d'ampleur de l'enquête que nous avons menée dans le domaine des navettes, nous ne pouvons que l'opposer à la composition hétérogène et inconstante des essences de colza. Parmi celles-ci il faut en outre noter que l'essence de colza de la variété "Lembke" présente une composition proche de celle des essences de navette.

Ces résultats présentent un intérêt plus grand si on les rapproche de ceux que les généticiens ont obtenus récemment dans le domaine des Crucifères. Sachant que le colza est une espèce amphidiploïde, dont les géniteurs seraient la navette et un chou, nous n'avons pas été surpris de trouver à l'essence de graines de colza une composition plus complexe qu'à l'essence de navette. D'autre part si l'on considérait que le crotonylsénevol était un constituant caractéristique du géniteur navette, il était permis de supposer que l'angélylsénevol trouvé dans les essences de colza correspondait à l'héritage chromosomique issu du géniteur chou.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons préparé de l'essence de chou en partant de graines d'un chou fourrager (chou-cavalier). Nous espérions trouver une essence particulièrement riche en angélylsénevol. A notre surprise l'essence obtenue était constituée presque uniquement d'allylsénevol

L'interprétation de ces faits est difficile.

Tout d'abord, sans infirmer l'hypothèse précédente, on peut supposer que le chou examiné n'était pas l'ancêtre du colza. Il faudrait préparer de l'essence à partir de graines de diverses

riétés du Brassica oleracea et peut-être serait-on mieux inspiré en nant des recherches dans le domaine des espèces naturelles : . Pourreti, B. insularis, B. oleracea silvestris, B. Robertiana parmi esquelles serait le véritable ancêtre du colza.

D'autre part il est possible que les rapports entre la généti- ue et la biochimie ne soient pas aussi simples que notre hypothèse emble l'indiquer : on sait par exemple que si l'on croise un Ocimum ont l'essence est caractérisée par du camphre avec un autre Ocimum à ssence constituée d'eucalyptol il en résulte une plante qui comporte la deuxième ou à la troisième génération une essence bien différente e celle des géniteurs. Dans le cas des graines étudiées par nous, il 'est pas possible de connaître la génération à laquelle elles appar- enaient. Il est bien évident que ces recherches seraient beaucoup lus rigoureuses si nous pouvions partir de graines de lignées pures t appartenant à une seule génération. Malheureusement, ce sont là des nditions difficiles à réaliser lorsqu'on doit réunir une quantité de raines de l'ordre de 50 kgs !..

II. Un autre cas d'amphidiploïdie est offert par la moutarde jun- iforme dont les géniteurs sont le Brassica nigra et le B. Rapa. Cer- aines graines ont fourni à des auteurs une essence riche en allylsé- evol, d'autres une essence riche en crotonylsénevol. Nous avons essayé e retrouver les résultats en partant de deux échantillons de graines e moutardes junciformes.

Nous avons donc préparé de l'essence dans les mêmes conditions que précédemment. Les deux échantillons d'essence obtenus sont presque xclusivement constitués d'allylsénevol, mais contiennent probablement e très petites quantités de crotonylsénevol, caractéristique du gé- niteur navette.

Ici encore les études mériteraient d'être reprises et continuées avec des graines issues de lignées pures et appartenant à des généra- tions connues.

x
x x

IV. Lors de la préparation des essences sulfurées, de graines de Crucifères, nous avons souvent observé que pendant les macérations fermentaires une partie de l'essence libérée disparaissait.

Quand nous opérions sur des tourteaux industriels qui avaient subi au cours de leur préparation un traitement par la chaleur assez avancé, il était nécessaire d'ajouter de la myrosinase sous forme de graines de moutarde blanche pulvérisées pour obtenir la formation de l'essence. Si les tourteaux avaient subi un traitement tel que leurs diastases avaient été complètement inactivées, il n'y avait pratiquement pas de disparition de l'essence malgré l'addition de graines de moutarde blanche fraîche à raison de 5/100 à la masse de tourteau.

Au contraire lorsqu'il s'agissait de poudre de graines ou de tourteaux préparés au laboratoire et n'ayant pas été portés à une température supérieure à 80°, la destruction de l'essence était manifeste. Nous l'avons observée dans le cas du colza, comme dans celui de la navette, des moutardes et du chou, respectivement .(Brassica Napus sylvestris, B. Rapa sylvestris, B. nigra, B. juncea, B. oleracea)

De semblables observations avaient été faites par divers auteurs, spécialement dans le cas de la moutarde noire. Pour notre part nous pensons que si le mécanisme de cette destruction de l'essence est du à un ferment celui-ci fait défaut dans la graine de moutarde blanche (Sinapis alba = Brassica alba). Faut-il voir là un caractère biochimique des plantes appartenant au "genre" Sinapis ?

Le sénevol de la graine de Sinapis alba est lui-même très spécial puisqu'il n'est pas volatil.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU ROLE PHYSIOLOGIQUE DU SINIGROSIDE DE LA MOUTARDE NOIRE (BRASSICA NIGRA KOCH)

Un des buts que nous avions poursuivis en entreprenant les recherches que nous venons d'exposer, était, nous l'avons déjà dit, d'approfondir l'étude des essences que contiennent les tourteaux de colza et de navette sous forme d'hétérosides. Ces essences paraissent responsables des accidents survenus au cours de l'emploi de ces sous-produits de l'huilerie dans l'alimentation du bétail.

Mais les tourteaux ne sont pas les seuls produits dérivés des Crucifères oléagineuses que peuvent consommer les animaux d'élevage. Certaines variétés de colza et de navette en effet sont cultivées pour fournir un fourrage abondant et d'ailleurs apprécié des animaux. La moutarde blanche[1], en France, et diverses autres espèces de Crucifères, dans certaines contrées, sont également retenues pour cet usage.

Il devenait donc intéressant de rechercher si les sénevols que l'on retrouve régulièrement dans les graines de ces plantes, existent aussi dans leurs différents organes verts.

En plus de son intérêt pratique, une telle recherche pouvait nous apporter des indications importantes du point de vue de la physiologie végétale, sur le métabolisme des sénevols et des hétérosides dans lesquels ils sont engagés.

MOHAMMAD et SULTAN (1945) avaient déjà effectué une investigation d'ensemble dans le domaine de diverses variétés indiennes de moutardes et de colza: B. juncea, B. nigra, B. Napus dichotoma. Ils avaient observé que certains organes de ces plantes récoltés au cours des derniers stades de la végétation, contiennent des essences sulfurées à des concentrations d'ailleurs souvent élevées. Pour mettre en évidence et doser les sénevols, ces auteurs utilisaient une méthode argentimétrique dérivée de celle que l'on utilise dans le cas des graines (voir page 25).

PIETSCHMANN (1924) de son côté avait mis au point une méthode permettant de caractériser la présence de sénevols dans les divers organes frais de plusieurs Crucifères.

Désirant reprendre et pousser plus loin ces recherches, nous avons jugé préférable de faire porter notre étude d'abord sur une

---

(1) Voir à ce sujet E. ANDRE (1949[XX] et 1949[XXX]).

seule plante, puis de l'étendre à d'autres espèces. Le choix du Brassica nigra pour ce travail préliminaire, nous a paru avantageux : c'est une plante annuelle de croissance rapide ; en outre elle est parfaitement définie du point de vue botanique et génétique (voir page 6); ses graines renferment du sinigroside en proportion élevée et uniquement cet hétéroside (voir page 91). Il était permis d'espérer que, dans les différents organes de la plante, on ne pourrait retrouver également qu'un seul sénevol. Cependant, STAHMANN, LINK et WALKER (1943) ont montré qu'il existe en petite quantité dans la partie corticale de la racine du B. nigra un sénevol qui n'est pas l'allylsénevol, mais le phényléthylsénevol, que nous avons pour notre part retrouvé dans les essences de graines de colza et de navette.

Nous avions commencé nos recherches lorsque nous eûmes connaissance d'un travail partiellement inédit de M. REVOL sur "l'étude du sinigroside de la moutarde noire au cours de la vie de la plante, et notamment pendant la formation de la graine et au cours de la germination". Nous remercions ici de sa complaisance l'auteur qui a bien voulu nous communiquer les résultats de ses recherches ; nous ne les connaissions seulement que par un bref résumé paru dans les "Annales Pharmaceutiques Françaises" (1948). M. REVOL (1938) s'est servi pour doser l'allylsénevol des organes frais de la moutarde d'une méthode originale utilisant un appareil particulier qu'il avait décrit en collaboration avec M. FERRAND (1935) pour le microdosage du soufre en biologie. M. REVOL a observé au cours de la germination des graines de moutarde une disparition très rapide de sinigroside (93% en 13 jours); d'autre part pendant la formation des fleurs et pendant celle des fruits et des graines, la teneur en essence de ces organes ne cesse de s'élever.

RECHERCHES PERSONNELLES.

Nous avons entrepris l'étude de l'origine et du devenir du sinigroside de la moutarde noire par deux séries de recherches:

1° en suivant la variation de la teneur en sinigroside de graines mises à germer sur sable humide.

2° en recherchant et dosant l'allylsénevol qui peut se former à partir des différents organes verts de la moutarde croissant en champ d'expérience, depuis le stade de la floraison jusqu'à la fin du cycle de la végétation.

Pour doser l'essence formée à partir du sinigroside, nous avons pensé, comme PIETSCHMANN et MOHAMMAD et SULTAN, à appliquer la méthode argentimétrique de Dieterich-Gadamer. Celle-ci peut rendre de bons services, même si l'on utilise des prises d'essai ne contenant que fort peu d'allylsénevol. Mais une difficulté se présente ici pour son application, comme pour celle de toute méthode qui dose non pas l'hétéroside, mais le sénevol : la matière première doit être broyée avant que commence la libération du sénevol. Dans le cas des graines dont la teneur en eau ne dépasse pas 9%, cette condition est remplie. Au contraire, lorsqu'on se propose de broyer des organes frais, l'eau qu'ils contiennent en forte proportion permet à l'hydrolyse par la myrosinase de débuter en même temps que le broyage. Il en résulte des pertes sensibles par évaporation du sénevol formé.

Au cours de nos premiers essais, nous avons constaté deux faits dont la signification physiologique nous échappe encore, mais qui nous ont obligé à modifier la technique de dosage originale. La disparition de l'essence pendant les macérations prolongées, que nous avions observée au cours de la préparation des essences de tourteaux et de graines de diverses espèces de Brassica, se retrouve lorsqu'il s'agit de broyats d'organe verts. Cette disparition nous a paru plus rapide et plus intense encore dans ce cas. Elle avait été notée déjà par STAHMANN, LINK & WALKER et par MOHAMMAD et SULTAN, mais ces auteurs ne paraissent pas en avoir tenu compte dans leurs recherches quantitatives.

Nous avons remarqué d'autre part que les organes verts étudiés accusaient une teneur en essence moins élevée quand le dosage était pratiqué sur des plantes coupées depuis plusieurs heures et qui commençaient à se faner.

Il nous a paru nécessaire de nous mettre à l'abri de ces trois causes d'erreur en soumettant préalablement nos échantillons à étudier, aussitôt après la récolte et la pesée, à une stabilisation par l'alcool bouillant selon le principe de la méthode mise au point par BOURQUELOT (1900); nous supposions en effet que la disparition du sinigroside et celle de l'essence déjà formée étaient en rapport avec des phénomènes diastasiques.

Après cette stabilisation les organes sont broyés soigneusement

au mortier avec du sable fin qui permet de mieux détruire la structure cellulaire. Il faut ajouter au broyat la liqueur alcoolique fortement colorée en vert provenant de la stabilisation, car elle contient de petites quantités de sinigroside. D'autre part, il faut opérer une concentration et une dilution convenables de cette "alcoolature" pour obtenir un titre final inférieur à 15°. RAQUET (1920) avait montré en effet que ce titre alcoolique ne nuit pas à l'action de la myrosinase, ce que nous avons vérifié. Il suffit alors pour hydrolyser le sinigroside d'ajouter de la poudre de graines de moutarde blanche, à raison de 10%, soit 2 gr. pour une prise d'essai de 20 gr. Rappelons qu'après une heure de macération, durée que nous utilisons, la moutarde blanche ne donne lieu à la libération d'aucun produit sulfuré volatil susceptible de troubler les résultats. Pour la suite du dosage, on opère comme dans le cas des graines.

Par cette technique, on supprime les causes de disparition de l'essence que nous avons signalées et l'on peut, d'autre part, "fixer" immédiatement après leur récolte un grand nombre d'échantillons qu'il est possible d'étudier ensuite à loisir.

Les résultats de ces recherches sont reportés dans les tableaux XXXVII et XXXVIII.

La lecture des données numériques qui figurent dans le tableau XXXVII permet les constatations suivantes:

eau XXXVII (DELAVEAU P. -1952-)

Variation du taux d'allylsénevol de graines mises à germer sur sable humide à la lumière (résultats rapportés à une graine)

N(1)	0	1	2	6	9	10	18	20	Perte % au 20e jour
E(2)	22,0	18,8	19,8	13,2	15,6	12,6	7,6	6,2	72

N : Nombre de jours de germination
E : Teneur en essence en microgrammes.

Pendant la germination et pendant le premier développement de la plantule, la sinigroside disparaît lentement; après 20 jours, dans la plantule qui comporte, en plus des feuilles cotylédonaires, les premières feuilles au début de leur développement, il ne reste plus que 28% de la quantité de sinigroside qui existait à l'origine dans la graine.

Tableau XXXVIII

Variation au cours de la végétation en champ d'expérience

(résultats rapportés à 100 g. de matière fraîche (A) ou de matière sèche (B); taux d'allylsénevol en grammes).

Date de la récolte	Feuilles A	Feuilles B	Sommités fleuries et premières siliques A	Sommités fleuries et premières siliques B
9 juin, début de la floraison	0,04	0,15	0,04	0,11
21 juin, fin de la floraison	0,01	0,03	0,06	0,20

	Feuilles		Jeunes tiges et pédoncules		Siliques		Graines en formation	
	A	B	A	B	A	B	A	B
27 juin	<0,01	0,01	0,03	0,05	0,12	0,48	-	-
10 juillet	<0,01	0,01	0,05	0,09	0,21	0,53	0,41	0,56
13 juillet	<0,01	0,01	0,04	0,06	0,18	0,54	0,66	0,99
17 juillet	<0,01	0,01	0,02	0,04	0,19	0,52	0,60	(-)
21 juillet	-	-	0,01	0,02	0,32	0,50	0,68	1,07
25 juillet	-	-	<0,01	0,01	0,19	0,31	0,60	0,98
27 juillet	-	-	<0,01	<0,01	-	-	0,89	1,05

Dans les plantes croissant en champ d'expérience on trouve au moment de la floraison du sénevol dans les différents organes verts (tiges, feuilles, sommités fleuries) souvent en quantité non négligeable.

Ce sénevol paraît exister dans la plante fraîche sous forme d'hétéroside et non à l'état libre : en effet la distillation pratiquée directement sur les organes verts préalablement stabilisés - donc en l'absence de myrosinase active - ne permet pas d'entraîner de sénevol. La même distillation pratiquée après macération fermentaire avec de la myrosinase apportée par la moutarde blanche, permet d'entraîner du sénevol.

Nous avons voulu vérifier d'autre part que le sénevol entraîné lors des distillations était bien de l'allylsénevol. Nous avons donc préparé de l' "essence de moutarde" à partir des organes verts récoltés à la fin de l'époque de la floraison. Pour obtenir ce résultat il nous fut nécessaire de soumettre préalablement à la stabilisation les matières premières ; sans cette précaution l'essence formée très vite au moment du broyage disparaissait peu à peu ensuite

et nous ne la retrouvions plus à la distillation. Le sénevol préparé en très faible quantité s'est comporté comme étant de l'isothiocyanate d'allyle : plus dense que l'eau, d'odeur de moutarde très franche, il a donné lieu à la formation d'une thiourée de point de fusion 70° 71° que nous avons reconnue être de la thiosinamine. Nous n'avons pas pu séparer d'autre sénevol à partir du distillat.

3) Lorsque la plante développe ses fruits et ses graines, (tableau XXXVIII) le sinigroside disparaît progressivement des feuilles et des tiges tandis qu'il s'accumule dans les graines en formation.

Discussion

Les résultats que nous avons obtenus dans ces premiers essais ne sont pas tous en accord avec ceux des auteurs qui ont déjà abordé ce sujet.

Laissant de côté les conclusions de NAEGELI (1879) et de SPATZIER (1893), fondées sur un travail expérimental insuffisant, et selon lesquelles le sinigroside n'est que partiellement hydrolysé pendant la germination des graines, nous devons comparer nos résultats à ceux de M. REVOL et à ceux des auteurs hindous.

M. REVOL a observé, dans ses expériences de germination sur eau distillée, un abaissement considérable de la teneur en sinigroside des graines dès le 1er jour (environ 50%). Pour notre part, l'abaissement observé était très modéré après le 1er jour et progressif ensuite.

Cette divergence dans les résultats d'expériences s'explique peut-être par le fait que nous avons utilisé la stabilisation qui évite des pertes parfois importantes.

Quant à nos résultats concernant la variation de la teneur en sinigroside des organes verts de la moutarde, ils sont en accord avec ceux de M. REVOL. Par contre ils s'opposent à ceux de MOHAMMAD et de SULTAN : ces auteurs ont trouvé des teneurs en sénevol beaucoup plus élevées que nous ; d'autre part la variation qu'ils ont observée au niveau des graines pendant leur maturation est de sens opposé à celle que nous avons remarquée, en accord avec M. REVOL. La première différence peut s'expliquer facilement par le fait que les plantes étudiées

par MOHAMMAD et SULTAN appartenaient à des variétés indiennes, dont les graines sont réputées toujours plus riches en essence que les graines des plantes européennes. Mais pour la seconde différence, nous croyons devoir rappeler la remarque qui a été déjà faite par M. MASCRE à propos de la manière d'exprimer les résultats : si l'on ne rapporte pas les résultats à un individu, mais à un poids de substance, il est difficile de suivre vraiment une variation physiologique. Précisément ici, il semble que la variation réelle de la teneur en sinigroside des graines pendant leur formation et leur maturation ait été dissimulée aux observateurs par la variation du poids, particulièrement sensible au moment de l'accumulation des réserves lipidiques.

x
x x

En conclusion de ces quelques essais, nous pensons que le sinigroside de la moutarde noire, qui s'accumule dans les graines pendant leur formation et disparaît peu à peu au cours de la germination, doit jouer dans le métabolisme de la plante un rôle important. Nous nous proposons de continuer cette étude et de lui donner un large développement.

Vu : le Président de Thèse
M. MASCRÉ

Vu : le Doyen
R. FABRE

Vu et permis d'imprimer
le Recteur de l'Académie de Paris
J. SARRAILH

18 7 1952

B I B L I O G R A P H I E

NDRE (E.)	1943,	Corps gras, Savons	1,4-10.
NDRE (E.)	1949,	C.R.Acad.Agr.	35,644-9.
NDRE (E.)	1949^{x},	C.R.Acad.Agr.	35,490-5.
NDRE (E.)	1949^{xx},	C.R.Acad.Agr.	35,199-202.
NDRE (E.)	1949^{xxx},	Ann.Agron.	19,764-70.
NDRE(E.)& DELAVEAU(P.)	1949,	C.R.Acad. Sc.	229,555-7.
NDRE(E.)& DELAVEAU(P.)	1950,	C.R.Acad. Sc.	231,872-4.
NDRE(E.)& Mme KOGANE-CHARLES	1942,	C.R.Acad. Sc.	215,327-8.
NDRE(E.)& Mme KOGANE-CHARLES	1942^{x},	C.R.Acad. Sc.	215,587-8.
NDRE(E.)& Mme KOGANE-CHARLES	1943,	C.R.Acad. Sc.	217,301-3.
NDRE(E.)& Mme KOGANE-CHARLES	1944,	C.R.Acad. Sc.	218,850-2.
NDRE(E.)& Mme KOGANE-CHARLES	1944^{x},	C.R. Acad. Sc.	218,1002-4.
NDRE(E.)& Mme KOGANE-CHARLES	1946,	C.R.Acad. Sc.	222,103-5.
NDRE(E.)& Mme KOGANE-CHARLES	1946^{x},	C.R.Acad. Sc.	222,201-2.
NDRE(E.)& Mme KOGANE-CHARLES	1946^{xx},	C.R.Acad. Sc.	222,444-5.
NDRE(E.)& Mme KOGANE-CHARLES	1946^{xxx},	Ann. Agron.	16,423-33.
NDRE(E?)& Mme KOGANE-CHARLES	1947,	Ann. Agron.	17,393-8.
NDRE(E.)& Mme KOGANE - CHARLES	1948,	Ann. Agron.	18,462-70.
NDRE(E.)& Mme KOGANE-CHARLES	1948^{x},	Ann. Agron.	18,547-58.
NDRE(E.)& Mlle MAILLE	1951,	Ann. Agron.	21,442-55.
Anon. SCHIMMEL	1910,	Bericht von Schimmel	112-6.
ASCHOFF	1835,	J.f.prakt.Chem.	4,314-23.
BERTRAM & WALBAUM	1894,	J.f.prakt.Chem.	50,555-61.
BIRKENWALD	1890,	Pharm.Zeitschr.f.Russland	29,737;754;769.
BOURQUELOT(E.)	1900,	J.Pharm.et Chim. 6e série	11,510.
BRAUN & DEUTSCH	1912,	Ber.d.d.chem.Ges.	45,2188-98.
BRIOUX (Ch.)	1911,	Ann.Sc. Agron.	6,241;321.
BUSTARRET(J.),JONARD(P.) & D'HUBERT(L.)	1948,	Bull.Tech.Inf.	28-29,167-80.
CHOPINET (R.)	1947,	Revue Horticole	30,435-40.

LAVEAU (P.)	1952,	C.R.Acad. Sc.	234,460-2.
LETERICH (E.)	1886,	Helfenberger Ann.	59,63.
LIXON (A.)	1890,	J.Chem.Soc.London.	57,261.
LIXON (A.)	1893,	ibid.	63,321.
LIXON (A.)	1896,	ibid.	69,17-35.
LIMAS & PELOUZE	1833,	Ann.Chim. et Phys.	53,181-90
LUCKIGER	1871,	Arch.d.Pharm.	146,214.
LANDSEN (K.J.)	1943,	Dansk.Bot.Arkiv.	11,1-7.
LANDSEN (K.J.)	1947,	ibid.	12,1-16.
LADAMER (J.)	1895,	Arch.d.Pharm.	233,646-84.
LADAMER (J.)	1896,	ibid.	234,1-47.
LADAMER (J.)	1899,	ibid.	237,92-110;110-111;111-120.
LADAMER (J.)	1899[x],	ibid.	237,507-21.
LADAMER (J.)	1899[xx],	Ber.d.d.chem.Ges.	32,2335-41.
LAGER	1883,	Handbuch der pharm. Praxis	tome 3,1106.
LOFMANN (A.)	1868,	Ber.d.d.chem.Ges.	1,25;169;201.
LOFMANN (A.)	1874,	ibid.	7,508.
LOFMANN (A.)	1875,	ibid.	8,105-9.
LOFMANN (A.)	1879,	ibid.	12,990-3.
LÖRGENSEN (G.)	1899,	Landw. Versuchstat.	52,269-90.
LÖRGENSEN (G.)	1909,	Ann. als.et fraudes	2,372-3.
LAJANUS (B.)	1913,	Zeitschrift f.Pflanzenzucht	1,419-63.
LUNTZE (M.)	1907,	Arch.d.Pharm.	245,660-1.
LUNZ-KRAUSE	1920,	Arch.d.Pharm.	259,16-33.
LALY	1867,	J.f.prakt.Chem.	100,321-9
LALY	1869,	ibid.	104,409-20
MOHAMMAD(A.)& SULTAN(A.)	1945,	Indian Journ.Agric.Sci.	15,181-4.
MORINAGA (T.)	1929,	Cytologia	1,16.
MORINAGA (T.)	1934,	ibid.	6,62.
MORVILLEZ & MEESMAECKER	1923,	J.Pharm. et Chim.	28,442-5.
MORVILLEZ & MEESMAECKER	1924,	ibid.	30,236-40.
NAEGELI	1879,	Theorie der Gärung	13.
NEUBERG(C.)& SCHOENENBERG(O.)	1933,	Biochem.Ztg.	265,223-36.
PIERONI(A.)& PINOTTI(A.)	1915,	Gazz.Chim.ital.	45,100.
PIETSCHMANN (A.)	1924,	Mikrochemie	2,33-46.

RAMANUJAM (S.) & SCRIVINASACHAI (D.)	1943,	Indian Journ.Genetic a.Plant Breed.	3,73-8.
RAQUET (D.)	1912,	Répertoire de Pharmacie	24,145.
RAQUET (D.)	1920,	J.Pharm.et Chim.	22,92-3.
RENVERSADE (P.)	1913,	Thèse Doct.Pharmacie	LYON
REVOL (L.)	1938,	Lyon Pharmaceutique	131,107-9 .
REVOL (L.)	1948,	Soc.Pharmacie de Lyon in.Ann.Pharm.Françaises 1948	6,122-3.
REVOL(L.)& FERRAND	1935,	Bull. Soc.Chim.biol.	17,1451-4.
RITTHAUSEN	1881,	J. f. prakt.Chem.	24,273-5.
ROSENTHALER (L.)	1924,	Schweitz, Apoth. Ztg.	62,508-10.
SANDBERG(M.)& HOLLY(O.)	1932,	J.biol.Chem.	96,443-7.
SCHMALFUSS & MULLER	1944,	Forchungsdienst	17,205.
SIKKA (S.)	1940,	J. of Genetic	40,441-509.
SINSKAIA (E.)	1927,	Bull.of applied Botany and Plant Breed.	17,3-166.
SJOLLEMA (B.)	1900,	Landwirt. Versucht.	54,317-8.
SJOLLEMA (B.)	1901,	Rec.Trav.Chim.Pays-Bas.	20,237-42.
SPATZIER (W.)	1893,	Jahr.f.wiss.Bot.	25,39-78.
STAHMANN(M.),LINK(K.) & WALKER(J.)	1943,	J.of Agri .Research.	67,49.
STEIN (E.)	1902,	Ueber die Giftigkeit indischer Rübkuchen	1.fasc. Parey Editr.
TER MEULEN (H. van)	1905,	Rec.Trav.Chim.Pays-Bas.	24,444-83.
VIEBÖCK(F.)& Mlle BRECHER	1930,	Pharm.Monatshefte	11,149-54;203-8.
WILL & KÖRNER	1863,	Arch.d. Pharm.	125,257.

D E U X I E M E T H E S E

Proposition donnée par la Faculté :

U T I L I S A T I O N
D E S I S O T O P E S R A D I O A C T I F S
E N P H Y S I O L O G I E V E G E T A L E